

# Razvoj višekomponentnih kromatografskih metoda za određivanje ostataka pesticida u uzorcima čaja

---

**Beneta, Antonija**

**Doctoral thesis / Disertacija**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:945842>

*Rights / Prava:* [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-05**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE

Antonija Beneta

**RAZVOJ VIŠEKOMPONENTNIH  
KROMATOGRAFSKIH METODA ZA  
ODREĐIVANJE OSTATAKA PESTICIDA  
U UZORCIMA ČAJA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2018.

---



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND  
TECHNOLOGY

Antonija Beneta

**DEVELOPMENT OF MULTICOMPONENT  
CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR  
DETERMINATION OF PESTICIDE  
RESIDUES IN TEA SAMPLES**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2018.

---



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I  
TEHNOLOGIJE

Antonija Beneta

**RAZVOJ VIŠEKOMPONENTNIH  
KROMATOGRFSKIH METODA ZA  
ODREĐIVANJE OSTATAKA PESTICIDA  
U UZORCIMA ČAJA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:  
Prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, 2018.

---



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND  
TECHNOLOGY

Antonija Beneta

**DEVELOPMENT OF MULTICOMPONENT  
CHROMATOGRAPHIC METHODS FOR  
DETERMINATION OF PESTICIDE  
RESIDUES IN TEA SAMPLES**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:  
Prof. Dragana Mutavdžić Pavlović

Zagreb, 2018.

---

**UDK:** 632.95:543.54(043.3)

**Znanstveno područje:** prirodne znanosti  
**Znanstveno polje:** kemija  
**Znanstvena grana:** analitička kemija  
**Institucija:** Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Zavod za analitičku kemiju  
**Voditelj rada:** prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović  
**Broj stranica:** 152  
**Broj slika:** 19  
**Broj tablica:** 11  
**Broj priloga:** 1  
**Broj literaturnih referenci:** 149  
**Datum obrane:** 06. prosinca 2018.

**Sastav povjerenstva za obranu:**

1. prof. dr. sc. Sandra Babić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
2. doc. dr. sc. Svjetlana Krištafor, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
3. izv. prof. dr. sc. Ines Primožič, Prirodoslovno-matematički fakultet

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

---

Tema rada prihvaćena je na 8. redovitoj sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu u 346. akademskoj godini (2014./2015.) održanoj dana 10. ožujka 2015., te 184. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu održanoj 26. siječnja 2015. godine.

---

## SAŽETAK

U ovom radu razvijena je metoda za određivanje 300 pesticida u uzorcima čaja i biljnih infuzija modificiranom QuEChERS metodom i plinskom kromatografijom vezanom sa spektrometrijom masa (GC-MS/MS). Razvijena metoda, koja se odlikovala brzinom, jednostavnošću i ekonomičnošću usprkos velikom broju analiziranih pesticida, potvrđena je u skladu s uputama iz dokumenta SANTE/11813/2017 te primjenjena u rutinskom radu.

U tu svrhu prvo su optimizirani različiti GC i MS/MS parametri nakon čega se naglasak dao na modifikaciju izvorne QuEChERS metode koja je dizajnirana za uzorke s više od 75 % vode. Ukupno vrijeme trajanja analize tako razvijene metode je 28 minuta uz 0,6 µL volumena injektiranja. Razvijena metoda je validirana. Za točnu kvantifikaciju upotrijebljene su umjerne krivulje u matici (u rasponu od 10 µg/kg – 250 µg/kg) u svrhu kompenziranja utjecaja matice. Granice kvantitativnosti (LOQ) su u rasponu između 0,06 µg/kg i 135 µg/kg, a za većinu pesticida LOQ je ispod regulatornih maksimalno dozvoljenih količina. Većina iskorištenja za 10 µg/kg je u rasponu od 70-120 % što ukazuje na zadovoljavajuću točnost metode.

Validirana metoda primijenjena je u analizi komercijalnih čajeva i biljnih infuzija te je ustanovljena prisutnost klorpirifosa, DEET-a, tebukonazola, terbutilazina, piperonil-butoksida, bifenila, pendimetalina, pirimifos-metila i 4,4'-DDE-a u više od 100 uzoraka od ukupno 1466 analiziranih realnih uzoraka. Za navedene najčešće dokazane pesticide napravljen je izračun za procjenu rizika na ljudsko zdravlje.

**Ključne riječi:** *Višekomponentna metoda, pesticidi, čaj i biljne infuzije, plinska kromatografija vezana sa spektrometrijom masa, procjena rizika*

---



## ABSTRACT

A method for the determination of 300 pesticides in tea samples and plant infusions has been developed in this paper by modified QuEChERS method and gas chromatographic mass spectrometry (GC-MS/MS). The developed method, which was characterized by fast speed analysis, simplicity and economy despite a large number of analyzed pesticides, was confirmed in accordance with instructions from SANTE/11813/2017 and applied in routine work.

For this purpose, GC and MS/MS parameters were optimized at the beginning and afterward emphasis being given to the modification of the original QuEChERS method, designed for samples with more than 75 % of water content. The total analysis runtime of developed method is 28 minutes with injection volume of 0.6  $\mu$ L. The developed method is validated. Matrix-matched calibration curves were used for accurate quantification (ranging from 10  $\mu$ g/kg to 250  $\mu$ g/kg) to compensate the matrix effect. Limits of quantification (LOQs) are in range between 0.06  $\mu$ g/kg and 135  $\mu$ g/kg, and for most pesticides, LOQ is below the regulatory maximum residue level. Most of recoveries for 10  $\mu$ g/kg range from 70 to 120 % which indicates satisfactory method accuracy.

The validated method was applied to analysis of commercial tea samples and herbal infusions and the presence of chlorpyrifos, DEET, tebuconazole, terbuthylazine, piperonyl butoxide, biphenyls, pendimethalins, pirimiphos-methyl and 4,4'-DDE was found in more than 100 samples of total 1466 analyzed real samples. For these most commonly proven pesticides, calculation of human health risk assessment was calculated.

**Keyword:** *Multicomponent method, pesticides, tea and herbal infusions, gas chromatography - tandem mass spectrometry, risk assessment*

---

*Prije svega iskreno zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović.*

*Velika hvala na brojnim savjetima i pomoći koje mi je pružala tijekom izrade i pisanja ovog doktorskog rada.*

*Zahvaljujem firmi Shimadzu na potpori, podršci i razumijevanju tijekom izrade ovog rada.*

*Također želim zahvaliti firmi Quanta za izravnu i neizravnu pomoć pri izradi ovog rada.*

*I na kraju, najviše zahvaljujem svome mužu i obitelji na strpljivosti i podršci koju su mi pružali tijekom izrade ovog rada kao i tijekom cijelog mog školovanja.*

---

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b>	1
<b>2. OPĆI DIO</b>	3
<b>2.1. Čaj i biljna infuzija</b>	3
2.1.1. Povijest čaja i biljne infuzije	4
2.1.2. Sastav i aktivne komponente čaja i biljnih infuzija	5
2.1.3. Podjela čaja i biljnih infuzija	7
<b>2.2. Pesticidi</b>	17
2.2.1. Povijest pesticida	17
2.2.2. Klasifikacija i aktivnost pesticida	18
2.2.3. Osnovne grupe pesticida	20
2.2.3.1. Organoklorni	20
2.2.3.2. Organofosforni	20
2.2.3.3. Karbamati	21
2.2.3.4. Piretroidi	21
2.2.3.5. Neonikotinoidi	22
2.2.4. Odabrani pesticidi-skupine i svojstva	24
<b>2.3. Zakonodavstvo pesticida u čaju / biljnim infuzijama / hrani</b>	41
<b>2.4. Priprema uzorka</b>	43
2.4.1. Ekstrakcija analita iz čvrstih uzoraka	43
2.4.1.1. QuEChERS	43
2.4.1.2. Tlačna ekstrakcija otapalom	46
2.4.1.3. Mikrovalna ekstrakcija	46
2.4.1.4. Ekstrakcija superkričnim fluidom	47
2.4.1.5. Raspršenje matice uzorka kroz čvrstu fazu	47
2.4.2. Pročišćavanje ekstrakata	48
2.4.2.1. Ekstrakcija čvrstom fazom	48
2.4.2.2. Kromatografija isključenjem	50
<b>2.5. Instrumentalne tehnike za određivanje ostataka pesticida</b>	50
2.5.1. Spektrometrijske tehnike	51
2.5.2. Elektrokemijske tehnike	52
2.5.3. Kromatografija	53
2.5.3.1. Tekućinska kromatografija	57
2.5.3.2. Plinska kromatografija	60
2.5.3.2.1. Princip rada plinskog kromatografa	61
2.5.3.2.2. Detektori u plinskoj kromatografiji	63
2.5.3.3. Spektrometrija masa	66
<b>2.6. Procjena rizika izloženosti pesticidima</b>	70
2.6.1. Identifikacija i kvantifikacija opasnosti	71

---

2.6.2. Procjena unosa	73
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>75</b>
<b>3.1. Materijali i kemikalije</b>	<b>75</b>
3.1.1. Pesticidi	75
3.1.2. Kemikalije	77
3.1.3. Ekstrakcijske soli	77
3.1.4. Kromatografske kolone	77
3.1.5. Umetci za injektorsku jedinicu	78
3.1.6. Ostali laboratorijski pribor	78
<b>3.2. Instrumenti</b>	<b>79</b>
3.2.1. Uređaj za plinsku kromatografiju vezanu sa spektrometrom masa	79
<b>3.3. Metode rada</b>	<b>80</b>
3.3.1. Standardne otopine pesticida	80
3.3.2. Razvoj kromatografske metode	81
3.3.3. Razvoj ekstrakcijskog postupka	82
3.3.3.1. Ekstrakcija	83
3.3.3.2. Pročišćavanje uzorka	84
3.3.4. Detekcija i kvantitativno određivanje pesticida	84
<b>3.4. Validacija metode</b>	<b>85</b>
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>87</b>
<b>4.1. Razvoj metode</b>	<b>87</b>
4.1.1. Izbor analita i matice	87
4.1.2. Optimizacija instrumentalnih parametara	88
4.1.2.1. MS/MS parametri	88
4.1.2.2. Parametri injektorske jedinice	97
4.1.2.3. Odabir kolone	100
4.1.2.4. Završni analitički parametri metode	101
4.1.3. Odabir soli za ekstrakciju	103
4.1.4. Rezultati validacije	105
4.1.4.1. Selektivnost metode	105
4.1.4.2. Granica dokazivanja i kvantitativnosti	106
4.1.4.3. Iskorištenje, koeficijent korelacije i preciznost metode	107
4.1.4.4. Utjecaj matice	117
4.1.4.5. Usporedba predložene metode s drugim literaturnim referencama	119
<b>4.2. Analiza ostataka pesticida u čaju i biljnim infuzijama</b>	<b>123</b>
4.2.1. Analiza ostataka pesticida u realnim uzorcima	123

---

<b>4.3.Procjena rizika na ljudsko zdravlje</b>	127
4.3.1. Izloženost pesticidima i procjena rizika na ljudsko zdravlje	127
<b>5. ZAKLJUČCI</b>	132
<b>6. LITERATURA</b>	134
<b>7. PRILOZI</b>	146
<b>PRILOG I.</b> Kromatogram i odzivi analiza u čistoj matiči	

---

# 1. UVOD

Prema zakonu o zaštiti bilja sredstva za zaštitu bilja, pesticidi, su kemijski proizvodi ili proizvodi namjenjeni za pomoć pri procesu uzgoja bilja u svrhu:

- suzbijanja ili sprječavanja napada štetnika i uzročnika bolesti,
- uništavanja neželjenih vrsta biljaka i korova,
- djelovanja na životne procese biljaka na način različit od sredstava za ishranu bilja.

S obzirom da su čajevi i biljne infuzije nakon vode najčešće konzumirana pića u svijetu, praćenje pesticida u ovoj matici je vrlo važna tema, posebice kada se govori o proizvodima s BIO certifikatom i kada se govori o zaštiti ljudskog zdravlja.

Metode određivanja pesticida u čaju i biljnim infuzijama moguće je provoditi raznim tehnikama, no danas su najučestalije plinska i tekućinska kromatografija spregnute s trostrukim kvadripolom masa. Priprema uzorka je izuzetno bitna za točnu identifikaciju i kvantifikaciju pesticida u ovoj matici s obzirom na prisustvo raznih spojeva koji ometaju jednostavnost ekstrakcije ciljanih analita iz matice. U ovom radu je bilo bitno utvrditi koja je to najbrža, najjednostavnija, najekonomičnija i najrobusnija metoda pripreme a da se pri tome ne remeti iskorištenje što većeg broja pesticida iz višekomponentne metode.

## Cilj ovog rada bio je:

- Razviti, optimirati i validirati ekonomski što povoljniju, selektivniju, osjetljiviju i pouzdaniju višekomponentnu metodu za određivanje što većeg broja pesticida u uzorcima čaja i biljnih infuzija u što kraćem vremenu i sa što manjim volumenom injektiranja.
- Odabrati brzu, jednostavnu i ekonomski povoljnu pripremu uzoraka, a pritom zadovoljiti regulativama definirane kriterije za iskorištenje i potrebnu razinu kromatografskog odjeljivanja za selektivnu identifikaciju i kvantifikaciju svakog od odabranih analita.

- Primijeniti razvijenu metodu za određivanje ostataka pesticida na realnim uzorcima čaja i biljnih infuzija s područja Balkana te procijeniti rizik na ljudsko zdravlje za najčešće pojavljivane pesticide.

U radu se prikazuje razvoj, optimizacija i validacija brze višekomponentne metode koja se temelji na modificiranom postupku pripreme QuEChERS uzorka u kombinaciji s GC-MS/MS tehnikom kojom se istovremeno određuje 300 pesticida u uzorcima čaja i biljnih infuzija. U tu svrhu optimizirani su eksperimentalni uvjeti provedbe metode pri čemu su ispitani različiti injektori, kolone, GC i MS parametri te su rezultati statistički obrađeni. Metodom su poboljšane granice dokazivanja i kvantitativnosti te je minimiziran utjecaj matice. Validirana metoda je primijenjena na 1466 realnih uzoraka čaja i biljnih infuzija iz regije Balkana od 137 različitih sorti kako bi se osigurao uvid u razine ostataka pesticida, primjenu i distribuciju u regiji Balkana. Procjena rizika na ljudsko zdravlje izračunata je posebno za najčešće pojavljivane pesticide.

## 2. OPĆI DIO

Čaj je, nakon vode najčešće konzumirano piće na svijetu. Uzgoj čaja i biljnih infuzija je vrlo osjetljiv s obzirom da grinje, krilati kukci, gusjenice, razne bolesti i korov mogu uzrokovati velike probleme prilikom samog procesa uzgoja. Kako bi se smanjili svi navedeni problemi, najčešća praksa u uzgoju i proizvodnji bilja je uporaba pesticida [1, 2]. Izloženost pesticidima s obzirom na strukturu i toksikološka svojstva može uzrokovati razne zdravstvene probleme kao što su npr. neurološke disfunkcije. Stoga je određivanje ostataka pesticida od iznimne važnosti, osobito za prevenciju u području sigurnosti javnog zdravstva [3], ali to je veliki izazov s obzirom na složene matice čaja i biljne infuzije, koje se sastoje od polifenolnih spojeva, pigmentata, šećera i alkaloida. Ti spojevi, po svojoj prirodi, mogu utjecati na fizikalna i kemijska svojstva pesticida, a time i direktno na izolaciju i određivanje ciljanih analita [4].

### 2.1. ČAJ I BILJNA INFUZIJA

*Camellia sinensis* (L.) je biljka koja je ustaljena pod imenom čaj no taj je naziv toliko široko prihvaćen da pripravke dobivene od bilo koje biljke danas nazivamo čajem. Ipak trebamo voditi računa da u botaničkom smislu ovo ime možemo pripisati samo biljci latinskog imena *Camellia sinensis* (L.). Ovakvi vodeni pripravci predstavljaju jedan od najpopularnijih bezalkoholnih pića, a konzumira ga preko dvije trećine svjetske populacije zbog svojih ljekovitih, osvježavajućih i blagih učinaka stimulanisa. Širom svijeta se uglavnom koriste četiri vrste čajeva: crni ili crveni, „oolong“ ili „wulong“ te zeleni i bijeli u obliku infuzije (ekstrakt vode iz fermentiranog čajnog lista) [5]. U svim se navedenim slučajevima radi o istoj biljci *Camellia sinensis* (L.), odnosno njenim listovima, ali je različit način njenog sušenja i obrade.

Biljna infuzija predstavlja biljku ili dio biljke koji ne pripada biljci čaja (*Camellia sinensis* (L.)), iako se koristi u prehrambene svrhe a dobiva se kuhanjem sa svježe prokuhanom vodom. Biljne infuzije često i sadrže primjesu čaja, ali u manjinskom udjelu. Naziv infuzije uglavnom korelira sa nazivom biljke ili dijelom biljke koji se koristi za pripravu infuzije te se također koristi i kombinacija izraza



čaj/infuzija. Ako je proizvedena od dvije vrste biljaka onda se navode obje vrste čaj/infuzije, no ukoliko proizvod sadrži nekoliko vrsta biljaka koristi se opći pojam u kombinaciji s riječi čaj/infuzija npr. biljni čaj, voćni čaj ili biljna infuzija [6].

Glavne kemijske skupine u čaju i biljnim infuzijama kao što su polifenoli i izoprenoidi predstavljaju vrlo aktivne antioksidanse te omogućuju primijenjivost čaja i biljnih infuzija u preventivnoj medicini [7].

Razlike čaja i biljne infuzije su [5]:

- Čaj se uzgaja iz samo jedne biljne specije (*Camellia Sinesis L.*), dok se biljne infuzije proizvode iz više od 300 vrsti različitog bilja.
- Dio biljke koji se upotrebljava za čaj je list, dok su dijelovi biljke koji se upotrebljavaju za biljne infuzije: list, cvijet, korijen, kora, sjeme i plod.
- Uzgoj čaja je prisutan u preko 30 zemalja i to ciljanim uzgojem, dok se biljne infuzije proizvode u preko 80 zemalja pri čemu može biti ciljani uzgoj ili divlja žetva.

### 2.1.1. POVIJEST ČAJA/BILJNE INFUZIJE

Kako za čaj tako i za infuzije, Kina se smatra zemljom podrijetla gdje se informacije o čaju bilježe već preko 1000 godina [8].

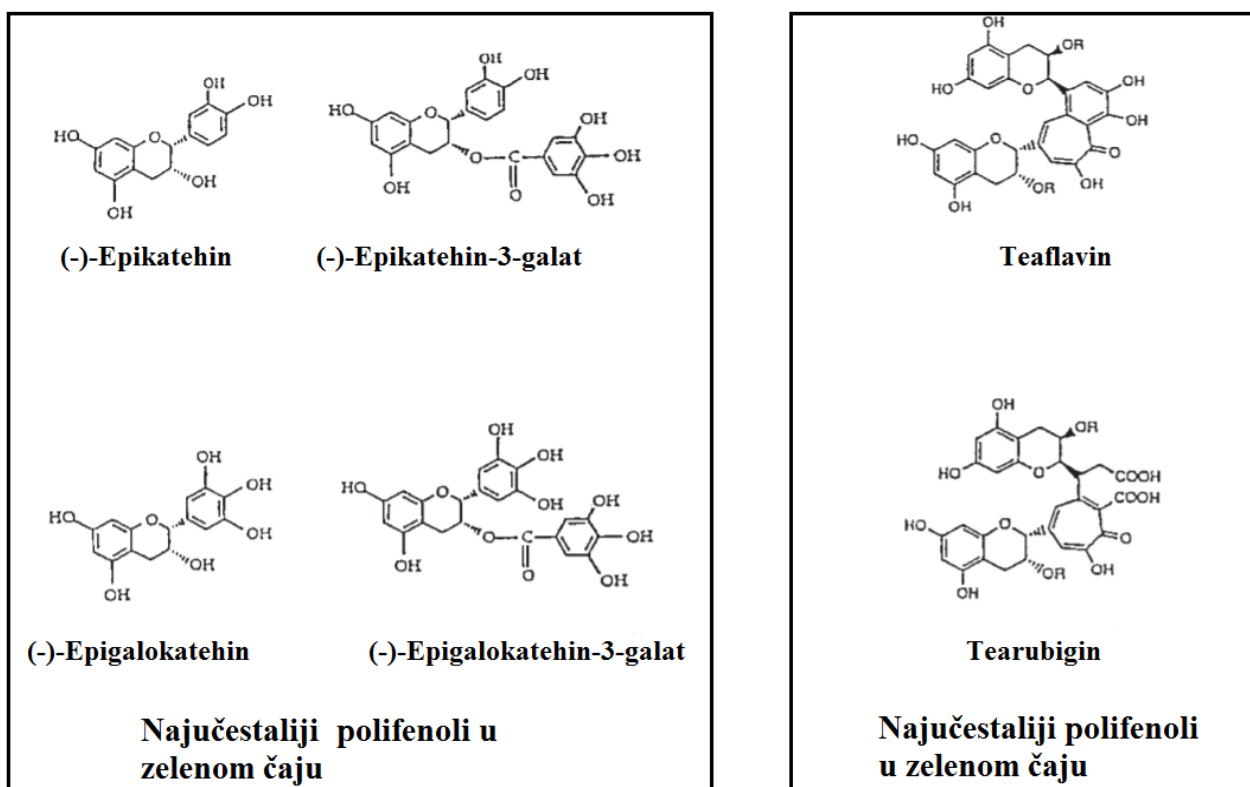
U 1. stoljeću, grčki liječnik i farmakolog Dioscorides u svojoj knjizi "De materia medica" (lijekovi) opisuje 600 ljekovitih biljaka koje se mogu koristiti za pripremu infuzija. Tisućama godina biljne infuzije su se konzumirale primarno u medicinske svrhe, a tradicija nas je tijekom proteklih stoljeća naučila da su korisna svojstva bilja i voća usvojena na izvanredan i ponekad čak i neobičan način. Potrošnja biljnih i voćnih infuzija – čista infuzija ili mješavima - samo za uživanje u ukusu postala je vrlo popularna u novijoj povijesti. Nagli rast pijenja biljnih i voćnih infuzija započeo je u 1980.-ima što je rezultat povećanja svijesti o zdravlju [9].

Teško je sa sigurnosti utvrditi da li je čaj porijeklom iz Kine ili Indije, no određeni zaključci se mogu donijeti na temelju genotipa domaće biljke čaja i njegovog divljeg srodnika [10].

## 2.1.2. SASTAV I AKTIVNE KOMPONENTE ČAJA/BILJNE INFUZIJE

Čaj je biljaka koja je izrazito kompleksna po sastavu i najpoznatija je po svom visokom sadržaju polifenola. Osim polifenola tu su i neki drugi spojevi kao što su: proteini, amino kiseline, ugljikovodici, minerali i elementi u tragovima, steroli, pigmenti, hlapive komponente poput aldehida, alkohola, estera, laktona [1].

Zanimljivo je, suprotno očekivanju, da crni čaj ima manje kofeina nego zeleni čaj. Uz kofein tu su i alkalodi teofilin i teobromin koji imaju diuretički učinak (pospješuju izlučivanje mokraće), ali i ubrzavaju rad srca. Zeleni čaj sadrži polifenolne spojeve, koji uključuju flavanole, flavandiole, flavonoide i fenolske kiseline i čine 30 % suhe mase lišća zelenog čaja. Većina polifenola u zelenom čaju su flavanoli, obično poznati kao katehini od kojih su glavni prisutni u čaju: (-)-epikatehin, (-)-epikatehin-3-galat, (-)-epigalokatehin i (-)-epigalokatehin-3-galat (EGCG). U crnim čajevima, glavni polifenoli su teaflavin i tearubigin [11]. U nastavku su njihove strukture prikazane na **Slici 1**.



**Slika 1.** Strukture polifenola iz čaja [11]

Medicinska stanja u kojima se pijenje zelenog čaja smatra korisnim su bolesti: tumori, reumatoidni artritis, visoka razina kolesterola, kardiovaskularne bolesti, infekcije i imunološke disfunkcije, dok pak visoki sadržaj fluorida može uzrokovati neurološko i bubrežno oštećenje, osteoporozu, artritis i druge poremećaje kostiju [12, 13]. Najstariji oblik liječenja proizlazi iz korištenja raznog ljekovitog bilja i biljnih pripravaka te se i današnja medicina u određenom segmentu temelji na aktivnim komponentama biljnog porijekla [14].

Većina ranijih studija o bilju promatra njihove bioaktivne spojeve iz perspektive antioksidansa. Antioksidacijsko svojstvo tih molekula prikazano je na temelju prisutnosti -OH skupine i sustava konjugirane dvostruke veze prisutne u tim molekulama [15].

Udio polifenola u čaju je vrlo značajan i iznosi od 5 do 30 %. Ukupna koncentracija katehina u krvi nakon uzimanja šalice crnog čaja je manja nego nakon šalice zelenog čaja. Polifenoli snižavaju LDL kolesterol u krvi, povećavaju rastezanje krvnih žila i sprječavaju nastanak krvnih ugrušaka te na taj način mogu prevenirati kardiovaskularne bolesti. Pomažu sprječavanju nastanka karijesa na način da snižavaju pH u ustima. Fenolne kiseline također su prisutne u čaju, ali u manjim koncentracijama [16].

Biljna infuzija napravljena je od svježih ili suhih listova, cvijeća, korijenja ili sjemenja različitih vrsta biljaka i ne sadrži listove biljke *Camellia Sinensis*, te ne sadrži alkaloida. Biljne infuzije su primarni izvori dijetalnih antioksidansa u mnogim kulturama, od kojih su polifenolni spojevi pored vitamina (C i E) i karotenoida, bili u središtu pozornosti znanstvene zajednice posljednjih nekoliko desetljeća. Pozitivni učinci pijenja čaja na zdravlje pripisuju se antioksidacijskim spojevima kojima obiluju biljni čajevi, kao što su polifenoli, vitamini (C i E) i karotenoidi [17]. Minerali i metali koji se u tragovima nalaze u biljnim infuzijama su: Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr i Zn. Prema istraživanju [18] u kamilici, koprivi, lipi, šipku, kadulji i seni, u najvećem udjelu zastupljeni su elementi: Ca, Mg, Fe, Al, Mn i Zn. No, bilje može biti lako kontaminirano tijekom uzgoja i prerade tako da vrijednosti elemenata mogu varirati. Ukoliko su uzorci tijekom procesa zagađeni, ne samo s metalima već i drugim zagađivačima poput pesticida, treba paziti da takve biljne infuzije ne idu za upotrebu u medicinske svrhe [18].

### 2.1.3. PODJELA ČAJA/BILJNE INFUZIJE

Listovi čaja mogu proizvesti do 1500 vrsta čaja, a za izradu biljnih i voćnih infuzija koristi se i do 300 različitih biljaka s različitim biljnim dijelovima. Odabrani dijelovi za uporabu ovise o tome gdje se aromatske tvari nalaze u samoj biljci. Može biti lišće (poput narančinog lišća ili ličinke od paprene metvice), voća ili voćnih komadića (kao što su jabučni čepovi ili ružičasti bokovi) ili cvijeće (poput vapnenca ili cvjetova kamilice) [7, 9]. Proizvedeni čaj može se podijeliti u četiri kategorije, ovisno o stupnju fermentacije: zeleni (nefermentirani, bez oksidacije), bijeli (bez fermentacije, lagana oksidacija: 15-80 %), oolong (polufermentirani, lagana oksidacija: 15-80 %) i crni čaj (fermentirani, potpuno oksidiran). Najpoznatiji je crni čaj dok je zeleni popularniji u Kini, Japanu i ostalim azijskim zemljama. Sva četiri tipa se dobivaju iz biljke čajevac, lat. *Camellia Sinensis* L.

Fermentacija predstavlja ključni trenutak u procesu prerade čajnih listića koji određuje bitne odlike gotovog čaja po kojima ga svrstavamo u glavne tipološke skupine nefermentiranih, polufermentiranih ili fermentiranih čajeva [19]. Razlikuju se, osim po stupnju fermentacije i po udjelu kofeina i načinu pripreme (vremenu namakanja i temperaturi vode). U postupku dobivanja zelenog čaja temeljni je problem kako spriječiti fermentaciju, dok je kod crnog čaja bitno kako njome upravljati i kako je zaustaviti u željenom trenutku. Kod zelenog čaja listići se odmah prže ili tretiraju parom kako bi se uništili sastojci, odnosno aktivni enzimi koji potiču fermentaciju. Postupak za dobivanje crnog čaja se razlikuje i može se podijeliti na nekoliko faza: venjenje, lomljenje, prosijavanje, fermentaciju i sušenje. Oolong i bijeli čaj prema načinu proizvodnje nalaze se između crnog i zelenog čaja, odnosno oni su polufermentirani i imaju blaža senzorska svojstva [20]. Biljne infuzije još uvijek nisu jasno kategorizirane, s obzirom da se još uvijek za sve ne zna da li spadaju u hranu, dodatke prehrani, novu hranu (koja zahtjeva dodatna evaluaciju) ili u kategoriju koja zahtjeva dodatno istraživanje.

Godine 2000. Europska udruga biljnih infuzija (EHIA), prethodnica THIE<sup>1</sup>, uspostavila je popis bilja koji se smatra hranom s obzirom da postoji povećan interes uporabe proizvoda biljnog podrijetla, njihovih pripravaka i ekstrakata u svrhu hrane.

---

<sup>1</sup> Engl. *Tea & Herbal Infusions Europe*

Uzimajući u obzir navike, tradiciju i/ili regulatorni status različitih biljaka država članica Europske unije kreirana je lista biljaka koje se smatraju hranom te je podjela biljnih infuzija navedena u **Tablici 1** [21].

**Tablica 1.** Popis biljnih infuzija [21]

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Petrovac</b>	Agrimony	biljka	<i>Agrimonia eupatoria</i> L.
<b>Lucerka</b>	Alfalfa / Lucerne	biljka	<i>Medicago sativa</i> L.
<b>Piment</b>	Allspice	voćka	<i>Pimenta dioica</i> (L.) Merr.
<b>Badem</b>	Almond	cvijet, sjeme	<i>Prunus dulcis</i> var. <i>dulcis</i>
<b>Aloe vera</b>	Aloe vera	lišće	<i>Aloe barbadensis</i> Mill. / <i>Aloe era</i> (L.)
<b>Gospin plašt</b>	Alpine ladies mantle	biljka	<i>Alchemilla alpina</i> L.
<b>Anđelika</b>	Angelica	stabljika, korjenje	<i>Angelica archangelica</i> L.
<b>Anis</b>	Anise	voćka	<i>Pimpinella anisum</i> L.
<b>Mesnati aril</b>	Annatto	sjeme	<i>Bixa orellana</i> L.
<b>Jabuka</b>	Apple	voćka	<i>Malus domestica</i> Borkh.
<b>Metvica</b>	Apple mint	lišće	<i>Mentha suaveolens</i> Ehrh.
<b>Marelica</b>	Apricot	voćka	<i>Armeniaca vulgaris</i> Lam. / <i>Prunus armeniaca</i> L.
<b>Marelica</b>	Apricot	sjeme	<i>Armeniaca vulgaris</i> Lam. / <i>Prunus</i>
<b>Šparoga</b>	Asparagus	izbojci	<i>Asparagus officinalis</i> L.
<b>Bambus</b>	Bamboo	izbojci	<i>Bambusa vulgaris</i> Schrad. ex Wendl.
<b>Banana</b>	Banana	voćka	<i>Musa × paradisiaca</i> L.
<b>Acerola</b>	Barbados cherry	voćka	<i>Malpighia glabra</i> L.
<b>Ječam</b>	Barley	sjeme	<i>Hordeum vulgare</i> L.
<b>Lovor</b>	Bay	lišće	<i>Laurus nobilis</i> L.
<b>Medvjedi luk</b>	Bear garlic	biljka	<i>Allium ursinum</i> L.
<b>Matičnjak</b>	Bee balm	cvijet	<i>Monarda didyma</i> L.
<b>Repa</b>	Beetkorijen	lukovica	<i>Beta vulgaris</i> var. <i>vulgaris</i>
<b>Bergamot</b>	Bergamot	kora	<i>Citrus bergamia</i> (Risso) Risso Poit.
<b>Borovnica</b>	Bilberry / Blueberry	lišće, voćka	<i>Vaccinium myrtillus</i> L.
<b>Breza</b>	Birch	lišće	<i>Betula pendula</i> Roth
<b>Gorka dinja</b>	Bitter Gourd	voćka	<i>Momordica charantia</i> L.
<b>Gorka naranča</b>	Bitter Orange	lišće, cvijet, voćka, kora	<i>Citrus aurantium</i> L.
<b>Aronija</b>	Black chokeberry	voćka	<i>Aronia arbutifolia</i>
<b>Bagrem</b>	Black locust	cvijet	<i>Robinia pseudoacacia</i> L.
<b>Crni dud</b>	Black mulberry	lišće, voćka	<i>Morus nigra</i> L.
<b>Gorušica</b>	Black mustard	sjeme	<i>Brassica nigra</i> (L.) Koch
<b>Kupina</b>	Blackberry	lišće, voćka	<i>Rubus fruticosus</i> L.

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Ribiz</b>	Blackcurrant	lišće, vočka	<i>Ribes nigrum</i> L.
<b>Indijski trputac</b>	Blond psyllium	sjeme, ljuske	<i>Plantago ovata</i> Forssk.
<b>Iris</b>	Blue flag	korijenje	<i>Iris versicolor</i> L.
<b>Borovnica</b>	Blueberry	vočka	<i>Vaccinium corymbosum</i> L.
<b>Boldo</b>	Boldu	lišće	<i>Peumus boldus</i> Mol.
<b>Obični vučac</b>	Box thorn	vočka	<i>Lycium barbarum</i> L.
<b>Kupina</b>	Boysenberry	vočka	<i>Rubus x loganobaccus</i> ×
<b>Brazilski papar</b>	Brazil pepper / Pink pepper	vočka	<i>Schinus terebinthifolius</i>
<b>Barosma</b>	Buchu	lišće	<i>Barosma betulina</i> Bartl. & Wendl.
<b>Heljda</b>	Buckwheat	vočka, biljka	<i>Fagopyrum esculentum</i>
<b>Čičak</b>	Burdock	korijenje	<i>Arctium lappa</i> L. /
<b>Kupus</b>	Cabbage	lišće	<i>Brassica oleracea</i> L.
<b>Iđirot</b>	Calamus	korijenje	<i>Acorus calamus</i> L.
<b>Kamilica</b>	Camomile	cvijet, biljka, sjeme	<i>Matricaria recutita</i> L. /
<b>Kapar</b>	Caper	pupoljci	<i>Capparis spinosa</i> L.
<b>Kim</b>	Caraway	vočka	<i>Carum carvi</i> L.
<b>Kardamom</b>	Cardamom	vočka, ljuske	<i>Elettaria cardamomum</i> (L.) Maton
<b>Rogač</b>	Carob	vočka	<i>Ceratonia siliqua</i> L.
<b>Irska mahovina</b>	Carrageen	talij	<i>Chondrus crispus</i> (L.) Stackh.
<b>Mrkva</b>	Carrot	korijenje	<i>Daucus carota</i> subsp. <i>sativus</i>
<b>Dvodomna bubica</b>	Cat's foot	cvijet	<i>Antennaria dioica</i> L.
<b>Mačja metvica</b>	Catmint	biljka	<i>Nepeta cataria</i> L.
<b>Celer</b>	Celery	lišće, sjeme, korjenje	<i>Apium graveolens</i> L.
<b>Kičica</b>	Centaury	biljka	<i>Centaurium erythraea</i> Raf.
<b>Lukovičasta krabljica</b>	Chervil	biljka	<i>Anthriscus cerefolium</i> (L.) Hoffm.
<b>Slanutak</b>	Chick pea	sjeme	<i>Cicer arietinum</i> subsp.
<b>Cikorija</b>	Chicory	biljka, korjenje	<i>Cichorium intybus</i> L.
<b>Čili paprika</b>	Chilli pepper	vočka	<i>Capsicum frutescens</i> L.
<b>Trobojni šćir</b>	Joseph's coat amaranth	biljka	<i>Amaranthus tricolor</i> Paol.
<b>Svercija</b>	Chiretta	biljka	<i>Agathotes chirayta</i>
<b>Srčanik</b>	Cinchona	kora	<i>Cinchona succirubra</i> Pav. ex Klotzsch
<b>Cimet</b>	Cinnamon	cvijet, kora	<i>Cinnamomum</i> spec.
<b>Muškatna kadulja</b>	Clary sage	lišće	<i>Salvia sclarea</i> L.
<b>Klinčić</b>	Clove	pupoljci	<i>Salvia sclarea</i> L.
<b>Crvotočina</b>	Clubmoss	biljka	<i>Lycopodium clavatum</i> L.
<b>Kakao</b>	Cocoa	sjeme, ljuske	<i>Theobroma cacao</i> L.
<b>Kokos</b>	Coconut	sjeme	<i>Cocos nucifera</i> L.

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Kava</b>	Coffee	sjeme	<i>Coffea arabica</i> L.
<b>Ruđevica</b>	Cola nut	sjeme	<i>Cola acuminata</i> (P. Beauv.) Schott & Endl.
<b>Ljekovita čestoslavica</b>	Common speedwell	biljka	<i>Veronica officinalis</i> L.
<b>Pravi pelin</b>	Common wormdrvo	biljka	<i>Artemisia absinthiu</i> L.
<b>Marzdenija</b>	Condurango	kora	Rchb.f.
<b>Korijandar</b>	Coriander	lišće, sjeme	<i>Coriandrum sativum</i> L.
<b>Kukuruz</b>	Corn	sjeme	<i>Zea mays</i> L.
<b>Različak</b>	Cornflower	cvijet	<i>Centaurea cyanus</i> L.
<b>Ražena glavica</b>	Couch-Grass	korijenje	<i>Agropyron repens</i> (L.) P. Beauv.
<b>Brusnica</b>	Cowberry	lišće, vočka	<i>Vaccinium vitis-idaea</i> L.
<b>Brusnica</b>	Cowberry	vočka	<i>Vaccinium vitis-idaea</i> L.
<b>Jaglac</b>	Cowslip / Primrose	cvijet, korjenje	<i>Primula veris</i> L.
<b>Divlja jabuka</b>	Crab apple	vočka	<i>Malus sylvestris</i> (L.) Mill.
<b>Brusnica</b>	Cranberry	vočka	Aiton
<b>Veliki pjegavi plavac</b>	Creeping thyme	biljka	<i>Thymus serpyllum</i> L.
<b>Kubeba</b>	Cubeb pepper	vočka	<i>Piper cubeba</i> L.f.
<b>Kumin</b>	Cumin	vočka	<i>Cuminum cyminum</i> L.
<b>Kurkuma</b>	Curcuma	korijenje	<i>Curcuma xanthorrhiza</i> Roxb.
<b>Drvo karija</b>	Curry lišće tree	lišće	<i>Murraya koenigii</i> (L.) Spreng.
<b>Tratinčica</b>	Daisy	cvijet	<i>Bellis perennis</i> L.
<b>Damiana</b>	Damiana	lišće	<i>Taraxacum</i> sect. <i>Ruderalia</i> /
<b>Maslačak</b>	Dandelion	biljka	<i>Taraxacum officinale</i> auct.
<b>Maslačak</b>	Dandelion	korijenje	<i>Taraxacum</i> sect. <i>Ruderalia</i>
<b>Datulja</b>	Date	vočka	<i>Phoenix dactylifera</i> L.
<b>Kopar</b>	Dill	vočka	<i>Anethum graveolens</i> L.
<b>Kopar</b>	Dill	biljka	<i>Anethum graveolens</i> L.
<b>Usjevna kacigarka</b>	Downy hemp nettle	biljka	<i>Galeopsis segetum</i> Neck.
<b>Moringa</b>	Drumstick tree / horseradish tree	lišće	<i>Moringa oleifera</i> Lam.
<b>Abdovina</b>	Dwarf elder	vočka	<i>Sambucus ebulus</i> L.
<b>Alepški bor</b>	Dwarf mountain pain	izbojci	<i>Pinus mugo</i> Turra
<b>Velika žutilovka</b>	Dyer's broom	cvijet	<i>Genista tinctoria</i> L.
<b>Pupavica</b>	Echinacea	biljka, korjenje	<i>Echinacea pallida</i> (Nutt.) Nutt.
<b>Pupavica</b>	Echinacea	korijenje	<i>Echinacea angustifolia</i> DC.
<b>Bazgin kaćun</b>	Elder	lišće, cvijet, vočka	<i>Sambucus nigra</i> L.
<b>Pravi oman</b>	Elecampane	korijenje	<i>Inula helenium</i> L.
<b>Eukaliptus</b>	Eucalyptus	lišće	<i>Eucalyptus globulus</i> Labill.
<b>Obična žutika</b>	European barberry	vočka	<i>Berberis vulgaris</i> L.

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Vidac</b>	Eyebright	biljka	<i>Euphrasia officinalis</i> L.
<b>Feijoa</b>	Feijoa	voćka	Burret / <i>Feijoa sellowiana</i>
<b>Komorač</b>	Fennel	voćka	<i>Foeniculum vulgare</i>
<b>Lastin rep</b>	Fenugreek	sjeme	<i>Trigonella foenum-graecum</i>
<b>Poljska preslica</b>	Field horsetail	biljka	<i>Equisetum arvense</i> L.
<b>Mak turčinak</b>	Field poppy	cvijet	<i>Papaver rhoeas</i> L.
<b>Smokva</b>	Fig	voćka, izbojci	<i>Ficus carica</i> L.
<b>Tinktura</b>	Fleawort	sjeme	<i>Plantago afra</i> L. / <i>Plantago psyllium</i> L.
<b>Štirovke</b>	Foxtail amaranth / Love-lies-g	sjeme	<i>Amaranthus caudatus</i> subsp. <i>caudatus</i>
<b>Rujevke</b>	Fragrant sumac	kora, kora korijena	<i>Rhus aromatica</i> Aiton
<b>Grah</b>	French bean	mahuna, sjeme	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.
<b>Dimnjača</b>	Fumitory	biljka	<i>Fumaria officinalis</i> L.
<b>Galanga</b>	Galangal	korijenje	<i>Alpinia galanga</i> (L.) Willd.
<b>Dragoljub</b>	Garden nasturtium	biljka	<i>Tropaeolum majus</i> L.
<b>Grašak</b>	Garden pea	sjeme	<i>Pisum sativum</i> L.
<b>Rabarbara</b>	Garden rhubarb	stabljika	<i>Rheum rhabarbarum</i> L.
<b>Češnjak</b>	Garlic	lukovica	<i>Allium sativum</i> L.
<b>Đumbir</b>	Ginger	korijenje	<i>Zingiber officinale</i> Roscoe
<b>Ginko</b>	Ginkgo	lišće	<i>Ginkgo biloba</i> L.
<b>Ginseng</b>	Ginseng	korijenje	<i>Panax ginseng</i> C. A. Mey.
<b>Artičoka</b>	Globe artichoke	plod	<i>Cynara cardunculus</i> L.
<b>Ždraljevina</b>	Goat's rue	biljka	<i>Galega officinalis</i> L.
<b>Rodiola</b>	Golden korijen	biljka, korjenje	<i>Rhodiola rosea</i> L.
<b>Obična zlatnica</b>	Goldenrod	biljka	<i>Solidago virgaurea</i> L.
<b>Grožđe</b>	Grape	lišće, voćka	<i>Vitis vinifera</i> L.
<b>Grejp</b>	Grapefruit	voćka, kora	<i>Citrus paradisi</i> Macfad.
<b>Očist</b>	Greek mountain tea	biljka	<i>Sideritis spec.</i>
<b>Grčka kadulja</b>	Greek sage	lišće	<i>Salvia fruticosa</i> Mill. /
<b>Kupus</b>	Green cabbage / Kale	lišće	<i>Brassica oleracea</i> var.
<b>Čupava dobričica</b>	Ground ivy	lišće	<i>Glechoma hederacea</i> L.
<b>Guarana</b>	Guarana	sjeme	<i>Paullinia cupana</i> H.B.K.
<b>Guava</b>	Guava	voćka	<i>Psidium guajava</i> L.
<b>Srebrna svilenica</b>	Gymnema	lišće	<i>Gymnema sylvestre</i>
<b>Kilavica</b>	Hairy rupturewort	biljka	<i>Herniaria hirsuta</i> L.
<b>Glog</b>	Hawthorn	lišće, cvijet, voćka	<i>Crataegus spec.</i>
<b>Lješnjak</b>	Hazelnut	lišće, sjeme	<i>Corylus avellana</i> L.
<b>Maćuhica</b>	Heartsease	biljka	<i>Viola tricolor</i> L.
<b>Trnonogi plavac</b>	Heather	cvijet, biljka	<i>Calluna vulgaris</i> (L.) Hull



Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Konoplja</b>	Hemp	lišće, sjeme	<i>(except Cannabis sativa subsp. indica)</i>
<b>Pravi blaženak</b>	Herb bennet	biljka, korjenje	<i>Geum urbanum</i> L.
<b>Ruta</b>	Herb of grace / Rue	biljka	<i>Ruta graveolens</i> L.
<b>Hibiskus</b>	Hibiscus	cvijet, sjeme	<i>Hibiscus sabdariffa</i> L.
<b>Vrtni sljez</b>	Hollyhock	cvijet	<i>Althaea rosea</i> (L.) Cav.
<b>Tulsi</b>	Holy basil	biljka	<i>Ocimum sanctum</i> L.
<b>Blaženi čkalj</b>	Holy thistle	biljka	<i>Cnicus benedictus</i> L.
<b>Mahunarke</b>	Honey bush	biljka	<i>Cyclopia intermedia</i> E. Mey.
<b>Hmelj</b>	Hop	cvijet	<i>Humulus lupulus</i> L.
<b>Obična marulja</b>	Horehound	biljka	<i>Marrubium vulgare</i> L.
<b>Divlji kesten</b>	Horse-Chestnut	cvijet, kora, sjeme	<i>Aesculus hippocastanum</i> L.
<b>Divlji kesten</b>	Horse-Chestnut	lišće	<i>Aesculus hippocastanum</i> L.
<b>Hren</b>	Horseradish	korijenje	<i>Armoracia rusticana</i> P. Gaertn., B. Mey. & Scherb.
<b>Miloduh</b>	Hyssop	biljka	<i>Hyssopus officinalis</i> L.
<b>Islandski lišaj</b>	Iceland moss	talij	<i>Cetraria islandica</i> (L.) Ach.
<b>Citrus</b>	Lime	kora	<i>Citrus aurantiifolia</i> (Christm. & Panz.)
<b>Lipa</b>	Lime / Linden	lišće, cvijet, sjeme	<i>Tilia platyphyllos</i> Scop.
<b>Slatkastolisni kozlinac</b>	Liquorice	korijenje	<i>Glycyrrhiza glabra</i> L.
<b>Loganova malina</b>	Loganberry	voćka	<i>Rubus x loganobaccus</i> L.H. Bailey
<b>Ljupčac</b>	Lovage	voćka, biljka, korjenje	<i>Levisticum officinale</i> W. Koch
<b>Obrnika</b>	Lupin	sjeme	<i>Lupinus spec.</i>
<b>Makadamija</b>	Macadamia	sjeme	<i>Macadamia Alternifolia</i>
<b>Crni sljez</b>	Mallow	lišće	<i>Malva sylvestris</i> L.
<b>Crni sljez</b>	Mallow	cvijet	<i>Malva sylvestris</i> L.
<b>Mandarina</b>	Mandarin orange	voćka, kora	<i>Citrus reticulata</i> Blanco /
<b>Mango</b>	Mango	voćka	<i>Mangifera indica</i> L.
<b>Crni jasen</b>	Manna ash	smola	<i>Fraxinus ornus</i> L.
<b>Neven</b>	Marigold	cvijet	<i>Calendula officinalis</i> L.
<b>Mažuran</b>	Marjoram	voćka, biljks	<i>Origanum majorana</i> L.
<b>Mažuran</b>	Marjoram	biljka	<i>Origanum majorana</i> L.
<b>Konopljasti bijeli sljez</b>	Marshmallow	lišće, korjenje	<i>Althaea officinalis</i> L.
<b>Mate</b>	Maté	lišće	<i>Ilex paraguariensis</i> A. St.-Hil.
<b>Krkovin plavac</b>	Meadowsweet	cvijet, biljka	<i>Filipendula ulmaria</i> (L.) Maxim.
<b>Dinja</b>	Melon	voćka	<i>Cucumis melo</i> L.
<b>Valerijan</b>	Mexican Valerian	korijenje	<i>Valeriana edulis</i> subsp.

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Proso</b>	Millet	sjeme	<i>Panicum miliaceum</i> L.
<b>Menta</b>	Mint	biljka	<i>Mentha spec.</i>
<b>Imela</b>	Mistletoe	biljka	<i>Viscum album</i> L.
<b>Cvijet zmajeva glava</b>	Moldavian dragonhead	biljka	<i>Dracocephalum moldavica</i> L.
<b>Patuljasta trešnja</b>	Morello cherry	vočka, stabljika	<i>Prunus cerasus</i> L.
<b>Kineski pelin</b>	Mugwort	biljka	<i>Artemisia vulgaris</i> L.
<b>Velevjetna divizma</b>	Mullein	lišće, cvijet	<i>Verbascum spec.</i>
<b>Kopriva</b>	Nettle	biljka, korjenje	<i>Urtica spec.</i>
<b>Smreka</b>	Norway spruce	lišće	<i>Picea abies</i> (L.) H. Karst.
<b>Muškatni oraščić</b>	Nutmeg	plod, sjeme	<i>Myristica fragrans</i> Houtt.
<b>Divlja zob</b>	Oat	biljka, sjeme	<i>Avena sativa</i> L.
<b>Maslina</b>	Olive	lišće	<i>Olea europaea</i> L.
<b>Luk</b>	Onion	lukovica	<i>Allium cepa</i> L.
<b>Origano</b>	Oregano	biljka	<i>Origanum vulgare</i> L.
<b>Papaja</b>	Papaya	lišće, vočka	<i>Carica papaya</i> L.
<b>Paprika</b>	Paprika	vočka	<i>Capsicum annuum</i> L.
<b>Peršin</b>	Parsley	lišće, korjenje	<i>Petroselinum crispum</i> (Mill.) Nym.
<b>Pastrnjak</b>	Parsnip	korijenje	<i>Pastinaca sativa</i> L.
<b>Passiflora</b>	Passion flower	biljka	<i>Passiflora incarnata</i> L.
<b>Marakuja</b>	Passion fruit	vočka	<i>Passiflora edulis</i> Sims
<b>Breskva</b>	Peach	vočka	<i>Prunus persica</i> Batsch
<b>Kruška</b>	Pear	vočka	<i>Pyrus domestica</i> Med.
<b>Čupava dobričica</b>	Pennyroyal	biljka	<i>Mentha pulegium</i> L.
<b>Božur</b>	Peony	cvijet	<i>Paeonia officinalis</i> L.
<b>Papar</b>	Pepper (green, black, white)	vočka	<i>Piper nigrum</i> L.
<b>Paprena metvica</b>	Peppermint	lišće	<i>Mentha × piperita</i> L.
<b>Američki papar</b>	Peruvian pepper / Pink pepper	vočka	<i>Schinus molle</i> L.
<b>Velika bedrenika</b>	Pimpernel	biljka, korjenje	<i>Pimpinella major</i> (L.) Huds.
<b>Ananas</b>	Pineapple	vočka	<i>Ananas comosus</i> (L.) Merrill
<b>Pistacio</b>	Pistachio	sjeme	<i>Pistacia vera</i> L.
<b>Trputac</b>	Plantain	biljka	<i>Plantago major</i> L.
<b>Šljiva</b>	Plum	vočka	<i>Prunus domestica</i> L.
<b>Nar</b>	Pomegranate	vočka	<i>Punica granatum</i> L.
<b>Mak turčinak</b>	Poppy	sjeme	<i>somniferum</i>
<b>Bundeva</b>	Pumpkin	sjeme	<i>Cucurbita pepo</i> L.
<b>Purging cassia</b>	Purging cassia	vočka	<i>Cassia fistula</i> L.

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Kasija</b>	Quassia	drvo	<i>Quassia amara</i> L.
<b>Dunja</b>	Quince	voćka	<i>Cydonia oblonga</i> Mill.
<b>Crna rotkva</b>	Radish	korijenje	<i>Raphanus sativus</i> L.
<b>Kupina</b>	Raspberry	lišće, voćka	<i>Rubus idaeus</i> L.
<b>Štirovke</b>	Red amaranth	sjeme	<i>Amaranthus cruentus</i> L.
<b>Crvena djetelina</b>	Red clover	cvijet, biljka	<i>Trifolium pratense</i> L.
<b>Planinski ribiz</b>	Red currant	voćka	<i>Ribes rubrum</i> L.
<b>Paduk</b>	Red sandaldrvo	drvo	<i>Pterocarpus santalinus</i> L.f.
<b>Kramerija</b>	Rhatany	korijenje	<i>Krameria lappacea</i> (Dombey)
<b>Trputac</b>	Ribwort plantain	biljka	<i>Plantago lanceolata</i> L.
<b>Riža</b>	Rice	sjeme	<i>Oryza sativa</i> L.
<b>Divlji pelin</b>	Rock rose	biljka	<i>Cistus creticus</i> L.
<b>Kamilica</b>	Roman camomile	cvijet	<i>Chamaemelum nobile</i> (L.) All. / <i>Anthemis nobilis</i> L.
<b>Rooibos</b>	Rooibos	biljka	R. Dahlgr.
<b>Ruža</b>	Rose	peteljke	<i>Rosa spec.</i>
<b>Divlja ruža</b>	Rose hip	voćka	<i>Rosa canina</i> L.
<b>Ružmarin</b>	Rosemary	lišće	<i>Rosmarinus officinalis</i> L.
<b>Planinska mokinja</b>	Rowan	voćka	<i>Sorbus aucuparia</i> L.
<b>Indijski lotos</b>	Sacred lotus	cvijet	<i>Nelumbo nucifera</i> Gaertn.
<b>Šafranika</b>	Safflower	cvijet	<i>Carthamus tinctorius</i> L.
<b>Proljetni šafran</b>	Saffron	mladice i vlasi	<i>Crocus sativus</i> L.
<b>Ljekovita kadulja</b>	Sage	lišće	<i>Salvia officinalis</i> L.
<b>Smilje</b>	Sandy everlasting	cvijet	<i>Helichrysum arenarium</i> (L.) Moench
<b>Crnika</b>	Sarsaparilla	korijenje	<i>Smilax spec.</i>
<b>Čubar</b>	Savory	biljka	<i>Satureja hortensis</i> L.
<b>Kineska šisandra</b>	Schisandra	voćka	<i>Schisandra chinensis</i>
<b>Pasji trn</b>	Sea buckthorn	voćka	<i>Hippophae rhamnoides</i> L.
<b>Krestušac</b>	Seneca snakekorijen	korijenje	<i>Polygala senega</i> L.
<b>Rusomača</b>	Shepherd's purse	biljka	<i>Capsella bursa-pastoris</i> (L.) Medik.
<b>Shiitake</b>	Shiitake mushroom	tijelo ploda	<i>Lentinula edodes</i> (Berk.) Pegler
<b>Brestanjevke</b>	Siberian ginseng	korijenje	<i>Eleutherococcus senticosus</i>
<b>Guščarski petoprst</b>	Silverweed	biljka	<i>Potentilla anserina</i> L.
<b>Trnina</b>	Sloe	voćka	<i>Prunus spinosa</i> L.
<b>Kilavica</b>	Smooth rupturewort	biljka	<i>Herniaria glabra</i> L.
<b>Sapunovac</b>	Soap-kora tree	kora	<i>Quillaja saponaria</i> Molina

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Velika kiselica</b>	Sorrel	biljka	<i>Rumex acetosa</i> L.
<b>Šumski ovratnjak</b>	Southerndrvo	biljka	<i>Artemisia abrotanum</i> L.
<b>Paprena metvica</b>	Spearmint	lišće	<i>Mentha spicata</i> L.
<b>Pšenica</b>	Spelt	sjeme	<i>spelta</i> (L.) Thell.
<b>Špinat</b>	Spinach	lišće	<i>Spinacia oleracea</i> L.
<b>Spirulina</b>	Spirulina	alga	<i>Spirulina platensis</i> (Nordst.) Geitler
<b>Brokula</b>	Sprouting broccoli	cvijet	<i>Brassica oleracea</i> L.
<b>Gospina trava</b>	St. John's Wort	cvijet, biljka	<i>Hypericum perforatum</i> L.
<b>Anis</b>	Star anise	voćka	<i>Illicium verum</i> Hook.f.
<b>Jagoda</b>	Strawberry	lišće, voćka	Duchesne
<b>Suncokret</b>	Sunflower	peteljke, sjeme	<i>Helianthus annuus</i> L.
<b>Kupina</b>	Sweet blackberry	lišće	<i>Rubus chingii</i> var.
<b>Višnja</b>	Sweet cherry	voćka, stabljika	<i>Cerasus avium</i> (L.) Moench
<b>Koromač</b>	Sweet fennel	voćka	<i>Foeniculum vulgare</i> var.
<b>Maslina</b>	Sweet olive / Sweet osmanthus	cvijet	<i>Osmanthus fragrans</i> Lour.
<b>Naranča</b>	Sweet orange	lišće, cvijet, voćka, kora	<i>Citrus sinensis</i> (L.) Osbeck
<b>Šurabil</b>	Sweet trefoil	biljka	<i>Trigonella coerulea</i> (Desr.) Ser.
<b>Mala sedefica</b>	Sweet violet	cvijet	<i>Viola odorata</i> L.
<b>Lazarkinja</b>	Sweet drvoruff	biljka	<i>Galium odoratum</i> (L.) Scop
<b>Tamarind</b>	Tamarind	voćka	<i>Tamarindus indica</i> L.
<b>Estragon</b>	Tarragon	lišće	<i>Artemisia dracunculus</i> L.
<b>Kineska kurika</b>	Tea	stabljika	<i>Camellia sinensis</i> (. )
<b>Kineska kurika</b>	Tea	lišće, cvijet, pupoljci	<i>Camellia sinensis</i> L.
<b>Čajno drvo</b>	Tea tree	lišće	<i>Melaleuca alternifolia</i>
<b>Timijan</b>	Thyme	biljka	<i>Thymus vulgaris</i> L.
<b>Lanilist</b>	Toadflax	biljka	<i>Linaria vulgaris</i> Mill.
<b>Tonka grah</b>	Tonka bean	sjeme	<i>Dipteryx odorata</i> (Aubl.) Willd.
<b>Uspravni petoprst</b>	Tormentil	korijenje	<i>Potentilla erecta</i> L.
<b>Kurkuma</b>	Turmeric	korijenje	<i>Curcuma longa</i> L. / <i>Curcuma domestica</i> Valetton
<b>Planinski odoljen</b>	Valerian	korijenje	<i>Valeriana officinalis</i> L.
<b>Vanilija</b>	Vanilla	voćka	<i>Vanilla planifolia</i> Andr.
<b>Orah</b>	Walnut	lišće, sjeme	<i>Juglans regia</i> L.
<b>Potočarka</b>	Watercress	biljka	<i>Nasturtium officinale</i> R. Br.

Hrvatski naziv	Engleski naziv	Dio biljke za upotrebu	Latinski naziv
<b>Paprena metvica</b>	Watermint	biljka	<i>Mentha aquatica</i> L.
<b>Pšenica</b>	Wheat	sjeme	<i>Triticum aestivum</i> L.
<b>Bijela mrtva kopriiva</b>	White deadnettle	cvijet, biljka	<i>Lamium album</i> L.
<b>Bijeli jasmnin</b>	White jasmine	cvijet	<i>Jasminum officinale</i> L.
<b>Dud</b>	White mulberry	lišće	<i>Morus alba</i> L.
<b>Dud</b>	White mulberry	voćka	<i>Morus alba</i> L.
<b>Bijela gorušica</b>	White mustard	sjeme	<i>Sinapis alba</i> L.
<b>Anđelika</b>	Wild angelica	voćka, biljka, korijenje	<i>Angelica sylvestris</i> L.
<b>Divlja krušk</b>	Wild Pear	voćka	<i>Pyrus pyraster</i> L.
<b>Divlja jagoda</b>	Wild strawberry	lišće, voćka	<i>Fragaria vesca</i> L.
<b>Vrbolika</b>	Willow herb	biljka	<i>Epilobium angustifolium</i> L.
<b>Lijeska</b>	Witch hazel	lišće, kora	<i>Hamamelis virginiana</i> L.
<b>Betonika</b>	drvo betony	biljka	<i>Betonica officinalis</i> L.
<b>Stolisnik</b>	Yarrow	cvijet, biljka	<i>Achillea millefolium</i> L.
<b>Golupka</b>	Yellow bedstraw	biljka	<i>Galium verum</i> L.
<b>Srčanik</b>	Yellow gentian	korijenje	<i>Gentiana lutea</i> L.
<b>Žuta šljiva</b>	Yellow plum	voćka	<i>Prunus domestica</i> subsp. <i>syriaca</i>
<b>Obični plavac</b>	Yellow sweet clover	biljka	<i>Melilotus officinalis</i> L.
<b>Kurkuma</b>	Zedoary	korijenje	<i>Curcuma zedoaria</i> (Bergius) Rosc.

## **2.2. PESTICIDI**

Pesticid je bilo koja tvar ili mješavina tvari čije aktivne komponente definiraju i samu primjenu kao što je sprječavanje, uništavanje, odbijanje ili ubijanje štetnika, reguliranje rasta biljke, defolijaciju ili isušivanje te stabiliziranje dušika. Pored aktivnih sastojaka pesticidi posjeduju i druge sastojke koji se nazivaju inertni sastojci i oni su važni za svojstva proizvoda i upotrebljivost [22]. Korištenje toksičnih pesticida za upravljanje uzgojem postalo je uobičajena praksa širom svijeta. Pesticidi se koriste gotovo posvuda - ne samo na poljoprivrednim poljima, već i u domovima, parkovima, školama, zgradama, šumama i cestama. Osim toga, pesticidi se mogu naći u zraku koji udišemo, hrani koju jedemo i vodi koju pijemo [23].

### **2.2.1. POVIJEST PESTICIDA**

Sintetički pesticidi pojavljuju se između 1930. i 1940. godine kao rezultat istraživanja usmjerenih na razvoj kemikalija s ciljem uništavanja nepoželjnih insekata. Jedan od prvih takvih spojeva je diklorodifeniltrikloretan (DDT) sintetiziran 1874. godine. Prvi puta je korišten tijekom drugog svjetskog rata kako bi zaštitio američke vojnike. Godine 1962. pravovremeno se shvatio rizik koji sa sobom donosi do tada popularni DDT. Danas znamo da je DDT opasan – prenosi se na daleke udaljenosti preko globalnih zračnih ciklusa i bioakumulira se u masnom tkivu životinja tijekom vremena. DDT je pridonio poremećajima kod orlova, a neki od kukaca koji su ciljani DDT-om počeli su s vremenom stvarati rezistentnost. To je bilo vrijeme kada javnosti nisu bili dostupni podaci koji bi ukazivali na te posljedice, ali je pomoglo da se razumljivo sagledaju činjenice i zaista usklade potrebe poljoprivrede s pametnijom industrijom pesticida. Ipak, mnoge aktivne komponente koje su korištene dugi niz godina, zbog svoje otpornosti u okolini ostale su u našem okruženju dugi niz godina. Ljudi su neizbježno izloženi pesticidima, putem zagađenja okoliša ili neprofesionalnog korištenja, ali i ostacima pesticida, kao posljedica razgradnje pesticida u zraku, vodi, tlu i hrani.

Od 1940. godine proizvodnja, marketing i upotreba raznih pesticida povećala se do danas, kao i izloženost pesticidima. Izloženost tijekom njihovog razvoja, proizvodnje ili uporabe može imati štetne učinke na zdravlje i okoliš. Ipak, razvoj je podrazumijevao

i veliki angažman u pronalaženju spojeva manje toksičnih za ljude koji su istovremeno bili učinkovitiji i selektivniji za štetnike. Međutim, s odmakom od nekoliko godina postalo je jasno da se štetni učinci pesticida na ljudsko zdravlje i okoliš nisu i ne mogu izbjeći. Bez obzira na njihove prednosti, jasno je da su pesticidi otrovne kemikalije namjerno stvorene da se unose u bilo koji biološki sustav bez stvarne selektivnosti [24, 25].

Pesticidi su kemikalije posebno dizajnirane za kontrolu štetnika, korova ili biljnih bolesti, a njihova primjena je još uvijek najučinkovitije i najprihvaćenije sredstvo za zaštitu biljaka od štetnika koje je značajno doprinijelo povećanju poljoprivredne produktivnosti i prinosu prihoda [26].

## **2.2.2. KLASIFIKACIJA I AKTIVNOST PESTICIDA**

Aktivne komponente u pesticidima su većinom otrovni sastojci namjerno primjenjivani u našoj okolini kako bi ubijali nametnike u svrhu zaštite poljoprivrednih kultura i što boljih prinosa i/ili kvalitete u proizvodnji hrane. Prema tome je i najčešća klasifikacija pesticida upravo prema tom otrovnom djelovanju, a uključuje tvari koje:

- uništavaju korov (herbicidi-H)
- uništavaju insekte (insekticidi-I)
- uništavaju gljivice (fungicidi-F)
- uništavaju glodavce (rodenticidi-R)
- uništavaju grinje (akaricidi-A)
- uništavaju alge (algicidi-Al)
- uništavaju mikroorganizame (biocidi-B)
- uništavaju gliste (nematocidi-N)
- djeluju na rast (regulatori rasta-RR)

- djeluju odbojno na insekte (repelenti insekata-IR)
- djeluju odbojno na ptice (repelenti ptica-BR)
- djeluju odbojno na sisavce (repelenti sisavaca-MR)
- djeluju na smanjenje mogućnosti parenja (remećenje parenja-MD)
- djeluju kao kemijski sterilizatori (KS)
- djeluju kao inhibitori nitrifikacije (IN)
- aktivatori biljaka (PA)
- sinergijsko djelovanje (S)

Podaci o nomenklaturi za više od 1800 aktivnih sastojaka pesticida plus indeksi zajedničkih imena, sustavna imena, molekulske formule i CAS registracijski brojevi te klasifikacija pesticida mogu se jednostavno pretraživati u Alan Wood internetskoj bazi podataka koja se učestalo revidira (Zadnja revizija: listopad 2018.) i temelji se na odobrenju ISO tehničke komisije 81 koja je odgovorna za ISO 1750. Za potrebe trgovine, registracije i zakonodavstva, te za uporabu u znanstvenim publikacijama, pesticidi trebaju imena koja su kratka, prepoznatljiva i široko prihvaćena. Kemijski nazivi pesticida uglavnom su kompleksni i nisu prikladni za opću upotrebu, pa standardna tijela dodjeljuju zajednička imena aktivnim sastojcima pesticida. Više od 1200 od tih službenih zajedničkih imena za pesticide dodijeljeno je od strane Međunarodne organizacije za normizaciju (ISO). Klasifikacija pesticida prema određenoj kemijskoj skupini je izrazito bitna s obzirom da često utječe na način djelovanja [27].

U zadnjih nekoliko godina zbog niza afera vezanih uz sigurnost hrane povećan je interes za sigurnost i zdravstvenu ispravnost hrane općenito, a posebno s obzirom na prisutnost i sve češću detekciju pesticida u hrani što je dovelo do povećanja zahtjeva i mjera vezanih uz dobru poljoprivrednu praksu, povećani oprez u proizvodnji i trgovini. S obzirom na ovaj tip podjele klasificirani su i svi određivani pesticidi u ovom radu.



### **2.2.3. OSNOVNE GRUPE PESTICIDA**

#### ***2.2.3.1. ORGANOKLORNI PESTICIDI***

Organoklorni pesticidi su sintetički pesticidi koji se koriste široko diljem svijeta. Oni pripadaju skupini kloriranih derivata ugljikovodika, koji imaju veliku primjenu u kemijskoj industriji i poljoprivredi. Ta kemijska sredstva pripadaju klasi postojanih organskih zagađivala (POPs) s visokom otpornošću u okolišu i poznati su po svojoj visokoj toksičnosti, slaboj razgradnji i bioakumulaciji, niskoj polarnosti, niskoj topljivosti u vodi i visokoj topljivosti u lipidima. Ovi pesticidi mogu ući u okoliš: nakon primjene pesticida, iz zagađenog otpada odbačenog na odlagalištu otpada ili ispuštanjem iz industrijskih jedinica koje sintetiziraju te kemikalije. Oni su hlapljivi i stabilni te se s obzirom na to zadržavaju na tlu i u zraku, čime se povećavaju šanse za visoku otpornost u okolišu, te se identificiraju kao tvari kronične izloženosti životinjama i ljudima. Iako su mnogi spojevi koji pripadaju ovoj skupini zabranjeni u razvijenim zemljama, uporaba tih sredstava i dalje raste [28].

Organoklorni pesticidi su ranije uspješno korišteni u kontroli malarije i tifusa [29]. Statistika pregleda o korištenju različitih pesticida pokazuje da 40 % svih upotrijebljenih pesticida spada upravo u ovu skupinu organoklorne kemikalije. Zbog niske cijene i potrebe uzrokovane prisutnošću raznih štetočina, organoklorne insekticide kao što su DDT, heksaklorocikloheksan (HCH), aldrin i dieldrin su među najraširenijim pesticidima u zemljama u razvoju Azije [30].

#### ***2.2.3.2. ORGANOFOSFORNI PESTICIDI***

Organofosforne pesticidi su esteri fosforne kiseline koji se primjenjuju za suzbijanje širokog spektra insekata i predstavljaju gotovo polovicu svih primjenjivanih insekticida u Sjedinjenim Američkim Državama. Još uvijek imaju značajnu ulogu za kontrolu insekata pri proizvodnji različitih vrsta usjeva i hrane. Ova skupina pesticida potvrđuje svoje učinke kroz nepovratnu inaktivaciju enzima acetilkolinesteraze, koja je bitna za funkciju živčanih stanica kod ljudi, insekata i mnogih drugih životinja. Akutna

izloženost organofosforim spojevima ingestijom, udisanjem ili kožnim kontaktom uzrokuje neurološku disfunkciju uzrokovanu inhibicijom acetilkolinesteraze. Kao posljedica akutne izloženosti mogu se javiti sljedeći simptomi: mučnina, povraćanje, slabost, neurološki napadaji. Oko 75 % organofosforim pesticida će se nakon unosa u organizam metabolizirati u dialkil-fosfate. Suprotno od organofosforim spojeva dialkil-fosfati ne inhibiraju acetilkolinesterazu, nisu toksični i služe kao markeri za procjenu izloženosti organofosforim spojevima. Procjena izloženosti organofosforim spojevima može se provoditi analizom urina na prisutnost dialkil-fosfata u kojem se dialkil fosfati mogu nalaziti čak i nakon vrlo male izloženosti organofosforim spojevima koji ne uzrokuje nikakve kliničke simptome. Uzorci organofosforim pesticida brzo se razgrađuju hidrolizom izlaganjem svjetlu, zraku i tlu i uglavnom se male količine detektiraju u hrani i pitkoj vodi [28, 31].

#### **2.2.3.3. KARBAMATI**

Karbaminska kiselina je osnova karbamata ( $\text{NH}_2\text{COOH}$ ), a prisutne funkcionalne skupine u karbamatima definiraju njihovo djelovanje poput reverzibilne inaktivacije enzima acetilkolinesteraze i plazma pseudokolisteraze u plazmi. Karbamati se raspadaju u okolišu prilično brzo već u roku od nekoliko dana. Nakon akutnog pretjeranog izlaganja ovoj skupini pesticida dolazi do inhibicije acetilkolinesteraznih enzima. Ova inhibicija dovodi do povećanja acetilkolina u živčanom sustavu, što se rezultira u simptomima mučnine, povraćanja, kolinergičnih znakova, slabosti, paralize i konvulzije. Mehanizam otrovnosti od karbamatnih insekticida je sličan onom od organofosforim pesticida. Općenito, karbamatni insekticidi inhibiraju aktivnost acetilkolinesteraze za kraće vrijeme od organofosforim pesticida [28, 31, 32].

#### **2.2.3.4. PIRETROIDI**

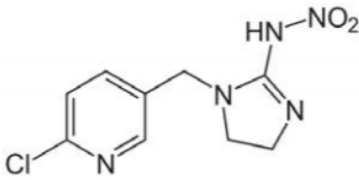
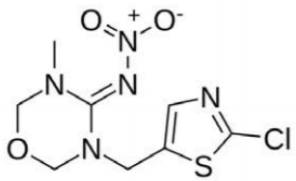
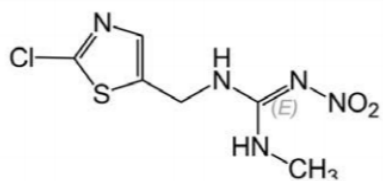
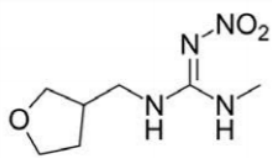
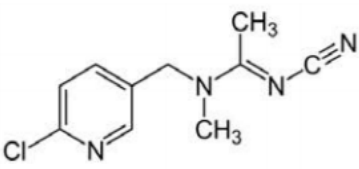
Piretroidi su sintetski derivati piretrina koji su izolirani iz cvjetova piretruma. Insekticidna svojstva piretrina izvedena su iz ketoalkoholnih estera krizantemskih i piretroinskih kiselina. Piretroidi utječu na natrijeve kanale i dovode do paralize organizma. U usporedbi s drugim klasama insekticida (uključujući organoklorini,

organofosforne i karbamate) piretroidi imaju relativno malu razinu toksičnosti te imaju brzu sposobnost biorazgradnje. S obzirom na manju razinu toksičnosti, ovi spojevi su često sastavni dio proizvoda za odbijanje komaraca. No ipak izlaganje vrlo visokim razinama spojeva u zraku, hrani ili vodi može izazvati vrtoglavicu, glavobolju, povraćanje, trzanje mišića, nisku razinu energije, konvulzije i gubitak svijesti [28, 31, 33].

#### **2.2.3.5. NEONIKOTINOIDI**

Neonikotinoidi, su klasa insekticida sličnih nikotinu, spoju biljnog podrijetla, koji je Američka agencija za zaštitu okoliša (EPA) registrirala kao insekticid. Ovi insekticidi su pesticidi nove generacije, često nazivani neonicima, koji selektivno paraliziraju i ubijaju insekte djelujući na njihov živčani sustav. Budući da su neonikotinoidne tvari manje toksične za ptice i sisavce od nikotina, one se smatraju boljim izborom za okoliš. Ovi spojevi su lako topljivi u vodi i biljke ih preko lišća i korijenja lako apsorbiraju što je prednost ove vrste insekticida s obzirom da se osigurava sustavna zaštita od insekata kako biljka raste. Uz to, neonikotinoidne tvari djeluju pri nižim koncentracijama u odnosu na druge insekticide i rade protiv insekata s piercingom ili usisavanjem usnih dijelova. Neonici mogu uključivati nekoliko aktivnih sastojaka kao što su: imidaklopid, tiamtoksam, klotianidin, dinotefuran i acetamiprid ili njihovu mješavinu. Imidaklopid je prva generacija neonikotinoida koju 1994. godine komercijalno proizveo Bayer AG. Ovaj neurotoksin je jako brzo postao iznimno popularan zbog svoje visoke insekticidne aktivnosti pri niskoj koncentraciji (0,3 mg/L). Strukture najvažnijih neonikotinoidnih pesticida i njihova primjena dane su u **Tablici 2** [34, 35].

**Tablica 2.** Strukture neonikotinoidnih pesticida

Neonikotinoid	Strukturna formula	Primjena
Imidakloprid		voće, povrće, ruže, travnjaci, cvijeće, grmlja, ukrasna drveća, zemljani pokrivači
Tiamtoksam		ruže, travnjaci, cvijeće, grmlja, ukrasna drveća, zemljani pokrivači
Klotianidin		grmlja, ukrasna drveća, zemljani pokrivači, lončanice
Dinotefuran		ukrasna drveća, ruže, vanjski pokrovi; vrata, prozori, verande
Acetamiprid		voće, povrće, ruže, travnjaci, cvijeće, grmlja, ukrasna drveća, zemljani pokrivači

#### 2.2.4. ODABRANI PESTICIDI – SKUPINE I SVOJSTVA

Skupine pesticida istraživanih u ovom radu obuhvaćaju prema djelovanju raznolike spojeve kao što su herbicidi, fungicidi, akaricidi, insekticidi i regulatori rasta, a pripadaju u kemijski vrlo različite skupine: aromate, fenole, karbamate, amide, strobine, azole, anilide, uracile, triazine, benzilate, anilipirimidine, sulfamide, fenilpirole, imidazole, klornitrile, triazole, dikarboksiimide, benzimidazole, klorfenole i dr.

Fizikalno-kemijska svojstva navedenih grupa pesticida razlikuju se te, s obzirom da određuju aktivnost i djelovanje pojedinog pesticida i važni su za odabir postupka pripreme uzoraka kao i za procjenu rizika, u **Tablici 3** su prikazana fizikalno-kemijska svojstva odabranih pesticida za eksperimentalno istraživanje. U tablici je za svaki ispitivani pesticid navedena kemijska klasifikacija, aktivnost, molekulska formula, molekulska masa (g/mol), topljivost u vodi (mg/L), vrijednost koeficijenta razdjeljenja 1-oktanol/voda ( $\log K_{ow}$ ) i CAS registracijski broj koji je jedinstven za svaku registriranu kemikaliju.

**Tablica 3.** Fizikalno-kemijska svojstva odabranih pesticida [27, 36, 37]

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>(E)-Klorfenvinfos</b>	Organofosfat	A,I	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	359,56	124	3,81	470-90-6
<b>(Z)-Klorfenvinfos</b>	Organofosfat	I	$C_{12}H_{14}Cl_3O_4P$	359,56	124	3,81	470-90-6
<b>1-Kloronaftalen</b>	Aromat	F,I	$C_{10}H_7Cl$	162,62	17	4,00	90-13-1
<b>2,4'-DDD</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320,03	netopljiv	6,20	53-19-0
<b>2,4'-DDE</b>	Organoklorni spoj	/	$C_{14}H_8Cl_4$	318,01	/	7,00	3424-82-6
<b>2-Fenilfenol</b>	Fenol	F	$C_6H_5C_6H_4OH$	170,21	700	3,09	90-43-7
<b>3-Hidroksikarbofuran</b>	Karbamat	I	$C_{12}H_{15}NO_4$	237,26	678	1,20	16655-82-6
<b>4,4'-DDD</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{14}H_{10}Cl_4$	320,03	gotovo netopljiv	5,39	72-54-8
<b>4,4'-DDE</b>	Organoklorni spoj	/	$C_{14}H_8Cl_4$	318,01	netopljiv	6,51	72-55-9
<b>4,4'-DDT</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{14}H_9Cl_5$	354,48	gotovo netopljiv	6,70	789-02-6
<b>4,4'-DDT</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{14}H_9Cl_5$	354,48	gotovo netopljiv	6,90	50-29-3
<b>Acetoklor</b>	Kloroacetanilid	H	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269,76	233	4,14	34256-82-1
<b>Akrinatriin-1</b>	Piretroid	I	$C_{26}H_{21}F_6NO_5$	541,45	gotovo netopljiv	6,80	101007-06-1
<b>Akrinatriin-2</b>	Piretroid	I	$C_{26}H_{21}F_6NO_5$	541,45	gotovo netopljiv	6,80	101007-06-1
<b>Alaklor</b>	Kloroacetanilid	H	$C_{14}H_{20}ClNO_2$	269,76	240	3,52	15972-60-8
<b>Aldrin</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{12}H_8Cl_6$	364,89	gotovo netopljiv	6,50	309-00-2

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>alfa-Endosulfan</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	406,9	1	3,83	33213-65-9
<b>alfa-HCH</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,81	5	3,72	319-86-8
<b>Alidoklor</b>	Amid	H	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> ClNO	173,64	20000	1,79	93-71-0
<b>Ametrin</b>	Triazin	H	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>5</sub> S	227,33	209	2,98	834-12-8
<b>Amitraz</b>	Formamidin	I	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	293,41	1	5,50	33089-61-1
<b>Antrakinon</b>	/	BR	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	208,21	1	3,39	84-54-8
<b>Atrazin</b>	Triazin	H	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>5</sub>	215,68	35	2,61	1912-24-9
<b>Azinfos-etil</b>	Organofosfat	I	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	345,37	11	3,40	2642-71-9
<b>Azinfos-metil</b>	Organofosfat	I	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	317,32	21	2,80	86-50-0
<b>Azoksistrobin</b>	Strobin	F	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	403,39	6	3,70	131860-33-8
<b>Benalaksil</b>	Ksililalanin	F	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	325,41	29	3,40	71626-11-4
<b>Bendiokarb</b>	Karbamat	I	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub>	223,23	260	1,70	22781-23-3
<b>Benfluralin</b>	Dinitroanilin	H	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	335,28	netopljiv	5,29	1861-40-1
<b>Benfurakarb</b>	Karbamat	I	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	410,53	8	4,20	82560-54-1
<b>Beta-Endosulfan</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>3</sub> S	406,9	netopljiv	3,80	959-98-8
<b>beta-HCH</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,81	7	3,72	319-86-8
<b>Bifenazat</b>	/	I	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300,36	4	4,20	149877-41-8
<b>Bifenil</b>	Aromat	F	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	154,212	netopljiv	4,01	2243-47-2
<b>Bifenoks</b>	Dipenil eter	H	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	342,13	netopljiv	4,50	42576-02-3
<b>Bifentrin</b>	Piretroid	I	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	422,87	netopljiv	6,00	82657-04-3
<b>Bioaletrin</b>	Piretroid	I	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	302,41	5	4,80	28434-00-6

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Bitertanol-1</b>	Azol	F	$C_{20}H_{23}N_3O_2$	337,42	4	4,20	55179-31-2
<b>Bitertanol-2</b>	Azol	F	$C_{20}H_{23}N_3O_2$	337,42	4	4,20	55179-31-2
<b>Boskalid</b>	Anilid	F	$C_{18}H_{12}Cl_2N_2O$	343,21	5	4,90	188425-85-6
<b>Bromacil</b>	Uracil	H	$C_9H_{13}BrN_2O_2$	261,11	815	2,11	314-40-9
<b>Bromofos</b>	Organofosfat	I	$C_8H_8BrCl_2O_3PS$	365,98	40	5,21	2104-96-3
<b>Bromofos-etil</b>	Organofosfat	I	$C_{10}H_{12}BrCl_2O_3PS$	394,04	gotovo netopljiv	6,15	4824-78-6
<b>Bromopropilat</b>	/	I	$C_{17}H_{16}Br_2O_3$	428,12	netopljiv	4,80	18181-80-1
<b>Bromokonazol-1</b>	Azol	F	$C_{13}H_{12}BrCl_2N_3O$	337,06	50	3,60	116255-48-2
<b>Bromokonazol-2</b>	Azol	F	$C_{13}H_{12}BrCl_2N_3O$	337,06	50	3,60	116255-48-2
<b>Bupirimat</b>	Piramidin	F	$C_{13}H_{24}N_4O_3S$	316,42	13	2,70	41483-43-6
<b>Buprofezin</b>	/	RR	$C_{16}H_{23}N_3OS$	305,44	1	3,80	69327-76-0
<b>Butafenacil</b>	Uracil	H	$C_{20}H_{18}ClF_3N_2O_6$	474,82	10	3,50	134605-64-4
<b>Captan</b>	Tioftalimid	F	$C_9H_8Cl_3NO_2S$	300,57	5	2,80	133-06-2
<b>Ciflutrin-1</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434,29	gotovo netopljiv	6,20	68359-37-5
<b>Ciflutrin-2</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434,29	gotovo netopljiv	6,20	68359-37-5
<b>Ciflutrin-3</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434,29	gotovo netopljiv	6,20	68359-37-5
<b>Ciflutrin-4</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434,29	gotovo netopljiv	6,20	68359-37-5
<b>Cihalotrin-1</b>	Piretroid	I	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449,85	gotovo netopljiv	6,10	///



Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Cihalotrin-2</b>	Piretroid	I	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449,85	netopljivo	6,10	91465-08-6
<b>Cipermetrin-1</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416,3	gotovo netopljiv	6,00	71697-59-1
<b>Cipermetrin-2</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416,3	gotovo netopljiv	6,00	71697-59-1
<b>Cipermetrin-3</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416,3	gotovo netopljiv	6,00	71697-59-1
<b>Cipermetrin-4</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416,3	gotovo netopljiv	6,00	71697-59-1
<b>Ciprodinil</b>	Pirimidin	F	$C_{14}H_{15}N_3$	225,29	13	3,59	121552-61-2
<b>Ciprokonazol-1</b>	Azol	F	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	291,78	140	2,90	94361-06-5
<b>Ciprokonazol-2</b>	Azol	F	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	291,78	140	2,90	94361-06-5
<b>cis-Klordan</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{10}H_6Cl_8$	409,75	gotovo netopljiv	4,90	5103-71-9
<b>cis-Nonaklor</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{10}H_5Cl_9$	444,2	gotovo netopljiv	5,20	5103-73-1
<b>DEET</b>	Amid	IR	$C_{12}H_{17}NO$	191,27	912	2,02	134-62-3
<b>delta-HCH</b>	Organoklorni spoj	I	$C_6H_6Cl_6$	290,81	7	3,72	319-86-8
<b>Deltametrin-1</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505,21	gotovo netopljiv	6,20	52918-63-5
<b>Deltametrin-2 (Tralometrin deg.2)</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505,21	gotovo netopljiv	6,20	52918-63-5
<b>Di-alat-1</b>	Tiokarbamat	H	$C_{10}H_{17}Cl_2NOS$	270,21	14	3,60	2303-16-4
<b>Di-Alat-2</b>	Tiokarbamat	H	$C_{10}H_{17}Cl_2NOS$	270,21	14	3,60	2303-16-4
<b>Diazinon</b>	Organotiofosfat	I	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304,34	60	3,81	333-41-5

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Dieldrin</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O	380,89	netopljiv	3,70	60-57-1
<b>Dietofenkarb</b>	Karbamat	F	C <sub>14</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>4</sub>	267,32	27	2,80	87130-20-9
<b>Difenamid</b>	Amid	H	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO	239,31	260	3,00	957-51-7
<b>Difenilamin</b>	Amin	F,I,RR	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> N	169,23	53	3,50	122-39-4
<b>Difenokonazol-1</b>	Azol	F	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	406,26	15	4,00	119446-68-3
<b>Difenokonazol-2</b>	Azol	F	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	406,26	15	4,00	119446-68-3
<b>Diflufenikan</b>	Anilid	H	C <sub>19</sub> H <sub>11</sub> F <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	394,3	gotovo netopljiv	4,60	83164-33-4
<b>Diklobenil</b>	Nitrobenzen	H	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N	172,01	20	2,74	3336-19-4
<b>Diklobutrazol</b>	/	F	C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	328,24	9	3,80	66345-62-8
<b>Diklofluamid</b>	/	F,I	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	333,21	1	2,72	1085-98-9
<b>Dikloran</b>	Nitrobenzen	F	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	207,01	7	2,80	99-30-9
<b>Diklorvos</b>	Organofosfat	A,I	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P	221	18000	1,90	62-73-7
<b>Dikofol</b>	Difenil	A	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O	251,1	/	4,90	115-32-2
<b>Dikrotofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>3</sub> P	237,19	1	0,00	141-66-2
<b>Dimetenamid-P</b>	Amid	H	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> ClNO <sub>2</sub> S	275,79	1449	1,89	87674-68-8
<b>Dimetoatom</b>	Organofosfat	A,I	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	229,25	39000	0,78	60-51-5
<b>Dimetomorf-1</b>	Morfolin	F	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	387,86	12	3,90	110488-70-5
<b>Dimetomorf-2</b>	Morfolin	F	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>4</sub>	387,86	12	3,90	110488-70-5
<b>Dinikonazol</b>	Azol	F	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	326,22	4	4,20	70217-36-6
<b>Disulfoton</b>	Organofosfat	N,I	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	274,39	16	4,02	298-04-4

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Disulfoton sulfon</b>	Organofosfat	I	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> PS <sub>3</sub>	306,39	/	1,90	5.6.2497
<b>Edifenfos</b>	Organofosfat	I	C <sub>14</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	310,37	56	3,80	17109-49-8
<b>Endosulfan sulfat</b>	Organoklorni spoj	A,I	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S	422,9	gotovo netopljiv	3,70	1031-07-8
<b>Endrin</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O	380,89	netopljiv	3,70	72-20-8
<b>EPN</b>	Organofosfat	I	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>4</sub> PS	323,3	3	4,40	2104-64-5
<b>Epoksikonazol</b>	/	F	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClFN <sub>3</sub> O	329,76	7	3,20	133855-98-8
<b>Etalfluralin</b>	2,6-Dinitroanilin	H	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	333,27	netopljiv	5,11	55283-68-6
<b>Etiofenkarb</b>	Karbamat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> S	225,3	2	2,04	29973-13-5
<b>Etion</b>	Organofosfat	A, I	C <sub>9</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	384,5	2	4,28	563-12-2
<b>Etofenproks</b>	Piretroid eter	I	C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	376,5	netopljiv	7,00	80844-07-1
<b>Etofumesat</b>	/	H	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	286,34	50	2,70	26225-79-6
<b>Etoksazol</b>	/	I	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	359,42	netopljiv	5,40	153233-91-1
<b>Etoprofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	242,33	750	3,59	13194-48-4
<b>Etridiazol</b>	Azol	F	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> OS	247,52	117	3,37	2593-15-9
<b>Famoksadon</b>	Dikarboksimid	F	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	374,4	2	5,00	131807-57-3
<b>Fenamidon</b>	Imidazol	F	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> OS	311,4	8	4,10	161326-34-7
<b>Fenamifos</b>	Organofosfat	N	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> NO <sub>3</sub> PS	303,36	345	3,23	22224-92-6
<b>Fenarimol</b>	Pirimidin	F	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	331,2	15	3,60	60168-88-9
<b>Fenazakvin</b>	/	I	C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	306,41	netopljiv	5,70	120928-09-8
<b>Fenbukonazol</b>	Azol	F	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>	336,82	2	3,20	114369-43-6

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Fenchlorfos</b>	Organofosfat	I	$C_8H_8Cl_3O_3PS$	321,53	40	5,07	299-84-3
<b>Fenitrothion</b>	Organofosfat	I	$C_9H_{12}NO_5PS$	277,23	38	3,30	122-14-5
<b>Fenobucarb</b>	Karbamat	I	$C_{12}H_{17}NO_2$	207,27	420	2,80	3766-81-2
<b>Fenoksaprop-etil (Fenoksaprop-P-etil)</b>	APC	H	$C_{18}H_{16}ClNO_5$	361,78	1	4,10	71283-80-2
<b>Fenoksikarb</b>	Karbamat	I, RR	$C_{17}H_{19}NO_4$	301,34	6	4,30	72490-01-8
<b>Fenotrin-1</b>	Piretroid	I	$C_{23}H_{26}O_3$	350,46	gotovo netopljiv	6,20	26002-80-2
<b>Fenotrin-2</b>	Piretroid	I	$C_{23}H_{26}O_3$	350,46	gotovo netopljiv	6,20	26002-80-2
<b>Fenpropatrin</b>	Piretroid	I	$C_{22}H_{23}NO_3$	349,43	netopljiv	5,70	39515-41-8
<b>Fenpropimorf</b>	Morfolin	F	$C_{20}H_{33}NO$	303,49	4	5,20	67564-91-4
<b>Fention</b>	Organofosfat	I	$C_{10}H_{15}O_3PS_2$	278,32	4	4,09	55-38-9
<b>Fenvalerat-1</b>	Piretroid	I	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	419,91	netopljiv	6,20	51630-58-1
<b>Fenvalerat-2 (Esfenvalerat)</b>	Piretroid	I	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	419,91	gotovo netopljiv	6,20	66230-04-4
<b>Fipronil</b>	Pirazol	I	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	437,14	2	4,00	120068-37-3
<b>Flucitrinat-1</b>	Piretroid	I	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$	451,47	netopljiv	6,20	70124-77-5
<b>Flucitrinat-2</b>	Piretroid	I	$C_{26}H_{23}F_2NO_4$	451,47	netopljiv	6,20	70124-77-5
<b>Fludioksonil</b>	/	F	$C_{12}H_6F_2N_2O_2$	248,19	2	4,12	131341-86-1
<b>Flufenacet</b>	Analid	H	$C_{14}H_{13}F_4N_3O_2S$	363,33	56	3,20	142459-58-3
<b>Flukvinkonazol</b>	Azol	F	$C_{16}H_8Cl_2FN_5O$	376,17	1	4,00	136426-54-5
<b>Flumioksazin</b>	/	H	$C_{19}H_{15}FN_2O_4$	354,38	2	1,80	103361-09-7

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Fluridon</b>	/	H	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> F <sub>3</sub> NO	329,32	12	3,20	59756-60-4
<b>Flusilazol</b>	Azol	F	C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Si	315,39	40	3,70	85509-19-9
<b>Flutolanil</b>	Anilid	F	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	323,32	gotovo netopljiv	3,70	66332-96-5
<b>Flutriafol</b>	Azol	F	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> F <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	301,29	netopljiv	2,30	76674-21-0
<b>Fluvalinat-1</b>	Piretroid	I	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	502,92	gotovo netopljiv	7,70	69409-94-5
<b>Fluvalinat-2</b>	Piretroid	I	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	502,92	gotovo netopljiv	7,70	69409-94-5
<b>Folpet</b>	Tioftalimid	F	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	296,54	gotovo netopljiv	2,85	133-07-3
<b>Fonofos</b>	Organotiofosfat	I	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OPS <sub>2</sub>	246,32	16	3,94	944-22-9
<b>Forate</b>	Organofosfat	A,I	C <sub>7</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	260,36	50	3,56	298-02-2
<b>Fosalon</b>	Organofosfat	I	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> ClNO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	367,8	3	4,40	2310-17-0
<b>Fosmet</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	317,13	25	2,80	732-11-6
<b>Furatiokarb</b>	Tiokarbamat	I	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	382,48	11	4,70	65907-30-4
<b>Furilazol</b>	/	F	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	278,13	197	2,00	121776-33-8
<b>Heksaklorobenzen</b>	Organoklorni spoj	F	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	284,76	gotovo netopljiv	5,73	118-74-1
<b>Heksakonazol</b>	Azol	F	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	314,21	17	3,70	79983-71-4
<b>Heksazinon</b>	Triazinon	H	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	252,32	29000	1,30	51235-04-2
<b>Heptaklor</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub>	373,3	gotovo netopljiv	6,10	76-44-8

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Heptaklor-ekso-epoksid</b>	/	I	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub> O	389,29	gotovo netopljiv	5,40	1024-57-3
<b>Heptaklor-endo-epoksid</b>	/	/	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>7</sub> O	389,29	/	3,70	1024-57-3
<b>Imazalil</b>	Azol	F	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	297,18	netopljiv	3,82	35554-44-0
<b>Indoksakarb</b>	Oksadiazin	I	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	527,84	netopljiv	4,80	173584-44-6
<b>Iprodion</b>	Dikarboksimid	F	C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	330,17	14	3,10	36734-19-7
<b>Isazofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	313,73	69	3,82	42509-80-8
<b>Isokarbofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> NO <sub>4</sub> PS	289,28	70	2,40	246-192-1
<b>Izoprokarb</b>	Karbamat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub>	193,25	265	2,31	2631-40-5
<b>Karbaril</b>	Karbamat	I	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	201,22	110	2,36	63-25-2
<b>Karbetamid</b>	Amid	H	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	236,27	3500	1,60	16118-49-3
<b>Karbofenotion</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>2</sub> PS <sub>3</sub>	342,85	1	5,30	786-19-6
<b>Karbofurana</b>	Karbamat	N,I	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	221,25	351	2,32	1563-66-2
<b>Karboksin</b>	Karboksamid	F	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> S	235,3	147	2,10	5234-68-4
<b>Karfentrazin-etil</b>	Triazolozon	H	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	412,19	12	4,00	128639-02-1
<b>Keltan</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> O	370,47	1	5,02	115-32-2
<b>Kintozen</b>	Nitrobenzen	N,I	C <sub>6</sub> Cl <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	295,32	0	4,22	82-68-8
<b>Klomazon</b>	/	H	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> ClNO <sub>2</sub>	239,7	1	2,50	81777-89-1
<b>Klorantraniliprol</b>	Antranilni diamid	I	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> BrCl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	483,15	1	4,80	500008-45-7
<b>Klorbensid</b>	/	I	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> S	269,18	gotovo netopljiv	5,20	103-17-3

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Klorfenapir</b>	Pirazol	I	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> BrClF <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O	407,61	netopljiv	4,50	122453-73-0
<b>Klorfenezin</b>	/	RR	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S	303,17	gotovo netopljiv	4,30	80-33-1
<b>Kloridazon</b>	Piridazinon	H	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>3</sub> O	221,64	380	0,80	1698-60-8
<b>Klorobenzilat</b>	/	I	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	325,19	13	4,30	510-15-6
<b>Klorotalonil</b>	Nitrobenzen	F	C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	265,9	1	3,05	1897-45-6
<b>Klorpirifos</b>	Organofosfat	N,I	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	350,57	1	4,96	2921-88-2
<b>Klorpirifos-metil</b>	Organofosfat	A,I	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	322,52	4	4,31	5598-13-0
<b>Klorprofam</b>	Karbamat	RR,H	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub>	213,66	110	3,51	101-21-3
<b>Klortal-dimetil</b>	/	H	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	331,95	1	4,40	1861-32-1
<b>Klortiofos-1</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	361,23	gotovo netopljiv	6,00	21923-23-9
<b>Klortiofos-2</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	361,23	gotovo netopljiv	6,00	21923-23-9
<b>Klortiofos-3</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>	361,23	gotovo netopljiv	6,00	21923-23-9
<b>Klotianidin</b>	Neonikotinoid	I	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> ClN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> S	249,67	327	0,70	210880-92-5
<b>Klozolinat</b>	Dikarboksimid	F	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>5</sub>	332,13	32	2,70	84332-86-5
<b>Krezoksim-metil</b>	Strobin	F	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	313,35	2	3,40	143390-89-0
<b>Kuinalfos</b>	Organofosfat	I	C <sub>12</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	298,29	18	4,40	13593-03-8
<b>Kumafos</b>	Organofosfat	I	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClO <sub>3</sub> PS	362,76	2	4,50	56-72-4
<b>Kvinoklamin</b>	/	H	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> ClNO <sub>2</sub>	207,61	20	1,20	611-34-7

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Kvinoksifen</b>	Kvinolin	F	$C_{15}H_8Cl_2FNO$	308,13	gotovo netopljiv	5,10	124495-18-7
<b>Kvizalofop-etil (Kvizalofop-P-etil)</b>	APC	H	$C_{19}H_{17}ClN_2O_4$	372,81	netopljiv	4,30	100646-51-3
<b>lambda-Cihalotrin</b>	Piretroid	I	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449,85	netopljivo	6,10	76703-62-3
<b>Lenacil</b>	Uracil	H	$C_{13}H_{18}N_2O_2$	234,3	3	1,70	1.8.2164
<b>Leptofos</b>	Organofosfat	I	$C_{13}H_{10}BrCl_2O_2PS$	412,06	gotovo netopljiv	6,30	21609-90-5
<b>Lindan</b>	Organoklorni spoj	I	$C_6H_6Cl_6$	290,81	7	3,72	319-86-8
<b>Linuron</b>	Urea	H	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	249,09	75	3,20	330-55-2
<b>Malation</b>	Organofosfat	I	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	330,35	143	2,36	121-75-5
<b>Mefenacet</b>	Anilid	H	$C_{16}H_{14}N_2O_2S$	298,36	4	3,20	73250-68-7
<b>Mepanipirim</b>	/	F	$C_{14}H_{13}N_3$	223,27	2	3,30	110235-47-7
<b>Mepronil</b>	Anilid	F	$C_{17}H_{19}NO_2$	269,34	13	3,70	55814-41-0
<b>Metacritic</b>	Organofosfat	I	$C_7H_{13}O_5PS$	240,21	400	1,90	62610-77-9
<b>Metalaksil-M</b>	Ksililalin	F	$C_{15}H_{21}NO_4$	279,33	26000	1,60	57837-19-1
<b>Metamidofos</b>	Organofosfat	A,I	$C_2H_8NO_2PS$	141,1	200000	-0,80	10265-92-6
<b>Metidation</b>	Organofosfat	I	$C_6H_{11}N_2O_4PS_3$	302,31	187	2,20	950-37-8
<b>Metiokarb</b>	Karbamat	A,I	$C_{11}H_{15}NO_2S$	225,3	27	2,92	2032-65-7
<b>Metoksiklor</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345,64	netopljiv	5,10	72-43-5
<b>Metribuzin</b>	Triazinon	H	$C_8H_{14}N_4OS$	214,28	1000	1,70	21087-64-9
<b>Mevinfos-1</b>	Organofosfat	A,I	$C_7H_{13}O_6P$	224,149	600000	0,13	7786-34-7



Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Mevinfos-2</b>	Organofosfat	A,I	$C_7H_{13}O_6P$	224,149	600000	0,13	7786-34-7
<b>Miklobutanil</b>	Azol	F	$C_{15}H_{17}ClN_4$	288,78	142	2,90	88671-89-0
<b>Mireks</b>	Organoklorni spoj	I	$C_{10}Cl_{12}$	545,51	netopljiv	5,30	2385-85-5
<b>Monokrotofos</b>	Organofosfat	I	$C_7H_{14}NO_5P$	223,17	1000	-0,20	6923-22-4
<b>Napropamid</b>	Amid	H	$C_{17}H_{21}NO_2$	271,36	73	3,36	41643-35-0
<b>Nikotin</b>	Nikotin	I	$C_5H_4NC_4H_7NCH_3$	162,23	1000000	1,17	54-11-5
<b>Nitralin</b>	2,6 - Dinitroanilin	H	$C_{13}H_{19}N_3O_6S$	345,37	1	3,70	4726-14-1
<b>Nitrofen</b>	Difenil-eter	H	$C_{12}H_7Cl_2NO_3$	284,09	1	4,30	1836-75-5
<b>Norflurazon</b>	Piridazinon	H	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	303,67	34	2,30	27314-13-2
<b>Oksadiazon</b>	/	H	$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$	345,22	1	4,80	19666-30-9
<b>Oksadiksil</b>	Anilid	F	$C_{14}H_{18}N_2O_4$	278,31	3	1,80	77732-09-3
<b>Oksifluorfen</b>	Difenil-eter	H	$C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$	361,7	netopljiv	4,70	42874-03-3
<b>Oksi-klordan</b>	Organoklorni spoj	/	$C_{10}H_4Cl_8O$	423,74	gotovo netopljiv	4,20	27304-13-8
<b>Ometoat</b>	Organofosfat	A,I	$C_5H_{12}NO_4PS$	213,19	500000	-0,74	1113-02-6
<b>Paklobutrazol</b>	Azol	RR	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	293,79	/	3,20	76738-62-0
<b>Paration</b>	Organofosfat	A,I	$C_{10}H_{14}NO_5PS$	291,25	11	3,80	56-38-2
<b>Paration-metil</b>	Organofosfat	I	$(CH_3O)_2P(S)OC_6H_4NO_2$	263,2	37	2,86	298-00-0
<b>Pendimetalim</b>	2,6-Dinitroanilin	H	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	281,31	gotovo netopljiv	5,20	40487-42-1
<b>Penkonazol</b>	Azol	F	$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$	284,18	73	4,40	66246-88-6

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Pentakloroanisol</b>	/	/	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> O	280,35	0	5,45	1825-21-4
<b>Permetrin-1</b>	Piretroid	I	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	391,29	netopljiv	6,50	52645-53-1
<b>Permetrin-2</b>	Piretroid	I	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	391,29	netopljiv	6,50	52645-53-1
<b>Piperonil butoksid</b>	/	S	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub>	338,44	14	3,70	51-03-6
<b>Piraklofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	360,8	33	3,80	89784-60-1
<b>Piraklostrobin</b>	Strobin	F	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	387,82	2	4,10	175013-18-0
<b>Pirazofos</b>	Organofosfat	F	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> PS	373,36	4	3,10	13457-18-6
<b>Piretrin I</b>	Piretroid	I	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	328,45	gotovo netopljiv	5,40	121-21-1
<b>Piridaben</b>	///	I	C <sub>19</sub> H <sub>25</sub> ClN <sub>2</sub> OS	364,93	netopljiv	5,20	96489-71-3
<b>Piridapention</b>	Organofosfat	I	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> PS	340,33	100	3,30	119-12-0
<b>Pirimetamil</b>	Pirimidin	F	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub>	199,25	120	2,84	53112-28-0
<b>Pirimifos-metil</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	305,33	10	4,12	29232-93-7
<b>Pirimikarb</b>	Karbamat	I	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	238,29	2700	1,70	23103-98-2
<b>Piriproksifen</b>	JHM	RR	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>3</sub>	321,38	1	4,80	95737-68-1
<b>Pretilaklor</b>	Kloroacetanilid	H	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> ClNO <sub>2</sub>	311,85	50	4,10	51218-49-6
<b>Procimidon</b>	Diklorofenil/dikarboksinil	F	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	284,13	2	3,00	32809-16-8
<b>Profenofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> BrClO <sub>3</sub> PS	373,63	28	4,70	41198-08-7
<b>Prokloraz</b>	Azol	F	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	376,67	34	4,60	67747-09-5
<b>Prometrin</b>	Triazin	H	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> S	241,35	33	3,51	7287-19-6
<b>Propaklor</b>	Kloroacetanilid	H	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> ClNO	211,69	580	2,18	1918-16-7

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Propamocarb</b>	Karbamat	F	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	188,27	1005	1,20	24579-73-5
<b>Propanil</b>	Anilid	H	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO	218,07	152	3,07	709-98-8
<b>Propargit-1</b>	/	I	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	350,47	gotovo netopljiv	5,00	2312-35-8
<b>Propargit-2</b>	/	I	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> S	350,47	gotovo netopljiv	5,00	2312-35-8
<b>Propentamfos</b>	Organofosfat	I	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>4</sub> PS	281,31	110	3,82	31218-83-4
<b>Propikonazol-1</b>	Azol	F	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	342,22	100	3,50	60207-90-1
<b>Propikonazol-2</b>	Azol	F	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	342,22	100	3,50	60207-90-1
<b>Propizamid</b>	Benzamid	H	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO	256,12	15	3,43	79-05-0
<b>Propoksur</b>	Karbamat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	209,25	1860	1,52	114-26-1
<b>Protiofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> PS <sub>2</sub>	345,23	gotovo netopljiv	4,90	34643-46-4
<b>Resmetrin-1</b>	Piretroid	I	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	338,45	netopljiv	6,10	10453-86-8
<b>Resmetrin-2 (Bioresmetrin)</b>	Piretroid	I	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>3</sub>	338,45	netopljiv	6,10	28434-01-7
<b>Simazin</b>	Triazin	H	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> ClN <sub>5</sub>	201,65	6	2,18	122-34-9
<b>Simetrin</b>	Triazin	H	C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> N <sub>5</sub> S	213,3	450	2,50	1014-70-6
<b>S-Metaloklor</b>	Kloroacetanilid	H	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> ClNO <sub>2</sub>	283,79	480	3,10	51218-45-2
<b>Spirodiklofen</b>	Keto-enol	I	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	411,32	netopljiv	5,90	148477-71-8
<b>Spiroksamin-1</b>	/	F	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>	297,48	405	4,20	601-505-4
<b>Spiroksamin-2</b>	/	F	C <sub>18</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>2</sub>	297,48	405	4,20	118134-30-8
<b>Sulfotep</b>	Organofosfat	I	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	322,31	30	3,99	3689-24-5

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Sulprofos</b>	Organofosfat	I	$C_{12}H_{19}O_2PS_3$	322,44	gotovo netopljiv	4,90	35400-43-2
<b>tau-Fluvalinat-1</b>	Piretroid	A,I	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	502,92	gotovo netopljiv	7,70	69409-94-5
<b>tau-Fluvalinat-2</b>	Piretroid	A,I	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	502,92	gotovo netopljiv	7,70	69409-94-5
<b>Tebufenpirad</b>	Pirazol	I	$C_{18}H_{24}ClN_3O$	333,86	3	4,50	119168-77-3
<b>Tebukonazol</b>	Azol	F	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	307,82	36	3,70	80443-41-0
<b>Tebutiuron</b>	Urea	H	$C_9H_{16}N_4OS$	228,31	2500	1,79	34014-18-1
<b>Tecnazene</b>	Nitrobenzen	F,RR	$C_6HCl_4NO_2$	260,88	netopljiv	4,38	117-18-0
<b>Telfultrin</b>	Piretroid	I	$C_{17}H_{14}ClF_7O_2$	418,73	gotovo netopljiv	6,40	79538-32-2
<b>Terbacil</b>	Uracil	H	$C_9H_{13}ClN_2O_2$	216,66	710	1,89	5902-51-2
<b>Terbufos</b>	Organofosfat	N,I	$C_9H_{21}O_2PS_3$	288,42	5	4,48	13071-79-9
<b>Terbutilazin</b>	Klorotriazin	H	$C_9H_{16}ClN_5$	229,71	9	3,40	30125-63-4
<b>Terbutrin</b>	Triazin	H	$C_{10}H_{19}N_5S$	241,35	25	3,74	886-50-0
<b>Tetraconazol</b>	Azol	F	$C_{13}H_{11}Cl_2F_4N_3O$	372,14	150	3,56	112281-77-3
<b>Tetradifon</b>	/	I	$C_{12}H_6Cl_4O_2S$	356,04	netopljiv	5,10	116-29-0
<b>Tetraklorvinfos</b>	Organofosfat	I	$C_{10}H_9Cl_4O_4P$	365,95	11	3,53	961-11-5
<b>Tetrametrin-1</b>	Piretroid	I	$C_{19}H_{25}NO_4$	331,41	2	4,70	7696-12-0
<b>Tetrametrin-2</b>	Piretroid	I	$C_{19}H_{25}NO_4$	331,41	2	4,70	7696-12-0
<b>Tiabendazol</b>	Benzimidazol	F	$C_{10}H_7N_3S$	201,24	50	2,47	148-79-8
<b>Tiaklopid</b>	Neonikotinoid	I	$C_{10}H_9ClN_4S$	252,72	185	2,20	111988-49-9

Naziv pesticida	Kemijska klasifikacija	Aktivnost	Molekulska formula	Molekulska masa (g/mol)	Topivost u vodi (mg/L)	Log $K_{ow}$	CAS No
<b>Tiobenkarb</b>	Tiokarbamat	H	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> ClNOS	257,77	28	3,40	30085-50-8
<b>Tolifluanid</b>	/	F,I	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	347,24	gotovo netopljiv	3,90	731-27-1
<b>Tolklofos-metil</b>	Organofosfat	F	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	301,11	1	4,70	57018-04-9
<b>trans-Klordan</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub>	409,75	gotovo netopljiv	4,90	5103-74-2
<b>trans-Nonaklor</b>	Organoklorni spoj	I	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>9</sub>	444,2	gotovo netopljiv	5,20	39765-80-5
<b>Triadimefon</b>	Azol	F	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	293,75	72	2,77	43121-43-3
<b>Triadimenol-1</b>	Azol	F	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	295,76	120	2,90	89482-17-7
<b>Triadimenol-2</b>	Azol	F	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	295,76	120	2,90	89482-17-7
<b>Trialat</b>	Tiokarbamat	H	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NOS	304,65	4	4,60	2303-17-5
<b>Triazofos</b>	Organofosfat	I	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> PS	313,31	39	3,50	24017-47-8
<b>Tribufos</b>	Organofosfat	RR	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> OPS <sub>3</sub>	314,5	2	3,20	78-48-8
<b>Triciklazol</b>	Azol	F	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> S	189,24	2	1,70	41814-78-2
<b>Trifenilmetan</b>	/	F	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	244,33	/	5,30	519-73-3
<b>Trifloksistrobin</b>	Strobin	F	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	408,38	1	4,90	141517-21-7
<b>Triflumizol</b>	Azol	F	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ClF <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O	345,75	18	1,40	68694-11-1
<b>Trifluralina</b>	2,6-Dinitroanilin	H	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	335,28	18	5,34	1582-09-8
<b>Tritikonazol</b>	Azol	F	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> ClN <sub>3</sub> O	317,82	9	3,10	131983-72-7
<b>Vinklozolin</b>	Dikarboksimid	F	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	286,11	3	3,10	50471-44-8
<b>Zoksamid</b>	/	F	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	336,64	1	4,30	156052-68-5

### **2.3. ZAKONODAVSTVO PESTICIDA U ČAJU/BILJNIM INFUZIJAMA/HRANI**

Europska agencija za sigurnost hrane (EFSA) je neovisna znanstvena organizacija koja daje savjete o postojećim i novim rizicima povezanim s hranom. Imaju ključnu ulogu i doprinose prilikom donošenja europskih propisa, pravilnika te prilikom donošenja strategija, čime se pomaže u zaštiti potrošača od rizika u prehrambenom lancu. Aktivnosti EFSA organizacije su vezane za sigurnost hrane i hrane za životinje, prehranu, zdravlje i dobrobit životinja, zaštita biljaka i zdravlje biljaka. EFSA surađuje sa članicama EU-a, međunarodnim tijelima i ostalim dionicima.

Hrvatska agencija za hranu glavni je kontakt za suradnju s EFSA udruženjem u području procjene rizika u Republici Hrvatskoj (RH). Ministarstvo poljoprivrede RH jasno definira popis regulativa koje se odnose na sredstva za zaštitu bilja; specifično na ostatke pesticida. Zakonodavstvo u području ostataka pesticida u hrani u Hrvatskoj u potpunosti je usklađeno sa zakonodavstvom EU i to su:

- Zakon o provedbi Uredbe (EZ) br. 396/2005 o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla (Narodne novine br. 80/2013) [38]
- Uredba Komisije (EU) br. 752/2014 od 24. lipnja 2014. o zamjeni Priloga I. Uredbi (EZ) br. 396/2005 Europskog parlamenta i Vijeća (Službeni list EU 208, 15.7.2014.) [39]
- Pravilnik o metodama uzorkovanja za provedbu službene kontrole ostataka pesticida u i na proizvodima biljnog i životinjskog podrijetla (Narodne novine br. 77/2008) [40]
- Provedbena Uredba Komisije (EU) br. 788/2012 od 31. kolovoza 2012. o koordiniranom višegodišnjem programu kontrole Unije za 2013., 2014. i 2015. godinu radi osiguranja usklađenosti s maksimalnim razinama ostataka pesticida i procjene izloženosti potrošača ostacima pesticida u i na hrani biljnog i životinjskog podrijetla (Službeni list EU 235, 1.9.2012.) [41]
- Provedbena Uredba Komisije (EU) br. 400/2014 od 22. travnja 2014. o koordiniranom višegodišnjem programu kontrole Unije za 2015., 2016. i 2017. kako bi se osigurala sukladnost s maksimalnim razinama ostataka pesticida i ocijenila izloženost potrošača

ostatcima pesticida u i na hrani biljnog i životinjskog podrijetla (Službeni list EU 119, 23.4.2014.) [42].

Korištenje pesticida dopušteno je u uzgoju čaja, ali treba biti strogo kontrolirano. Europska unija provodi službene provjere čaja kako bi osigurala europske standarde sigurnosti hrane. Dozvoljeni ostatci definirani su Pravilnikom o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani biljnog i životinjskog podrijetla (NN 148/2008). Najčešći problem je usklađenost s maksimalnim razinama ostataka (MRL<sup>2</sup>), osobito s obzirom na čaj iz Kine [43]. Pojedini kupci u Njemačkoj često imaju strože zahtjeve za MRL od službenih granica kao dio privatnog standarda (kao što je 30 % razine Europske unije) prema izvještajima Federalnog Instituta za procjenu rizika (BfR). Osim toga, pragovi su postali stroži jer akreditirani laboratoriji imaju sve niže granice dokazivanja za metode određivanja ostataka pesticida u čajevima. Ostatci se međusobno razlikuju po zemlji podrijetla i stalno se mijenjaju.

Identifikacija rizika i zaštita zdravlja je glavno načelo rada njemačkog BfR instituta u području zaštite zdravlja potrošača. To je znanstvena agencija Savezne Republike Njemačke koja je odgovorna za pripremu stručnih izvješća i mišljenja o sigurnosti hrane i hrane za životinje, kao i o sigurnosti tvari i proizvoda. U tom kontekstu, Institut igra važnu ulogu u poboljšanju zaštite potrošača i sigurnosti hrane. BfR izvještava Federalno ministarstvo za hranu i poljoprivredu (BMEL). Zadaće instituta uključuju procjenu postojećih i identifikaciju novih zdravstvenih rizika, izradu preporuka o smanjenju rizika i komunikaciju ovog procesa. Rezultati njegovog rada služe kao osnova za znanstvene savjete relevantnim federalnim ministarstvima i drugim agencijama, primjerice Saveznom uredu za zaštitu potrošača i sigurnosti hrane (BVL) i Saveznom zavodu za sigurnost i zdravlje na radu (BAuA). U svojim procjenama i preporukama BfR nije pod utjecajem bilo kakvih gospodarskih, političkih ili društvenih interesa.

Posljednjih godina pojavila su se pitanja vezana uz maksimalnu razinu antrakinona, koja je postavljena na 0,02 mg/kg za hranu, uključujući i čaj. U mnogim slučajevima, antrakinon se čak nije koristio kao pesticid na biljkama. Čaj postaje kontaminiran tijekom sušenja ili pakiranja, ili dimom uzrokovanim sušenjem čaja. Europska industrija nastavlja s

---

<sup>2</sup> Engl. *Maximum residue level*

istraživanjem kako bi otkrila korijen uzroka zagađenja antrakinsonom. Ako zagađenje antrakinsonom nije rezultat onečišćenja pesticida, možda će ubuduće biti pod regulacijom onečišćenja.

BfR uklanja antrakinson s popisa preporuka za pakiranje hrane prema izvještaju u mišljenju br. 005/2013, 12. veljače 2013 [44].

## **2.4. PRIPREMA UZORKA**

Literaturnim pregledom može se ustanoviti da je dostupan veliki broj postupaka obrade uzorka u svrhu izoliranja pesticida iz različitih uzoraka hrane, te se može zaključiti da se većina postupaka temelji na ekstrakciji uz homogenizaciju. Analiza ostataka pesticida u uzorcima čaja obično je praćena značajnim udjelom interferirajućih komponenti iz matice uzorka hrane. Zbog toga je vrlo bitno odabrati takav postupak ekstrakcije i pročišćavanja ekstrakata da se uz visoka iskorištenja primijenjenog postupka što uspješnije smanji utjecaj interferirajućih komponenti. Budući da je većina ekstrakcijskih postupaka za čvrste uzorke jako iscrpna te dobiveni ekstrakt pri tom sadrži uz ciljane analite i mnogo interferirajućih komponenti matice uzorka, nakon većine primjenjivih postupaka treba dobiveni ekstrakt i pročistiti.

### **2.4.1. EKSTRAKCIJA IZ ČVRSTIH UZORAKA**

#### **2.4.1.1. *QuEChERS***

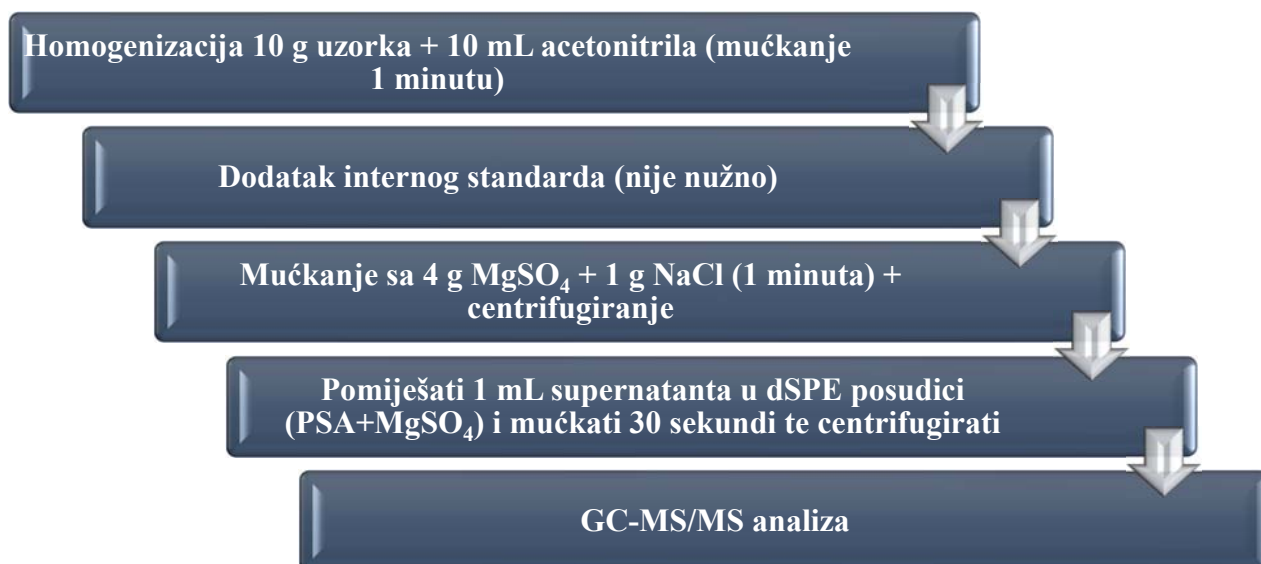
Postupak QuEChERS<sup>3</sup> se već pokazao uspješnim za određivanje ostataka pesticida (ali i mnogih drugih zagađivala) u uzorcima hrane [45-55], a izvorno je razvijen za određivanje ostataka pesticida u uzorcima s visokim sadržajem vlage (uzorke s više od 75 % vode) i maticama s manjim udjelom masti [55]. Za izvorni QuEChERS postupak zaslužni su Anastassiades i Lehotay [53], a svaki od tekućih izvedenica rezultat je ispitivanih analita kao i

---

<sup>3</sup> Engl. *Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe*

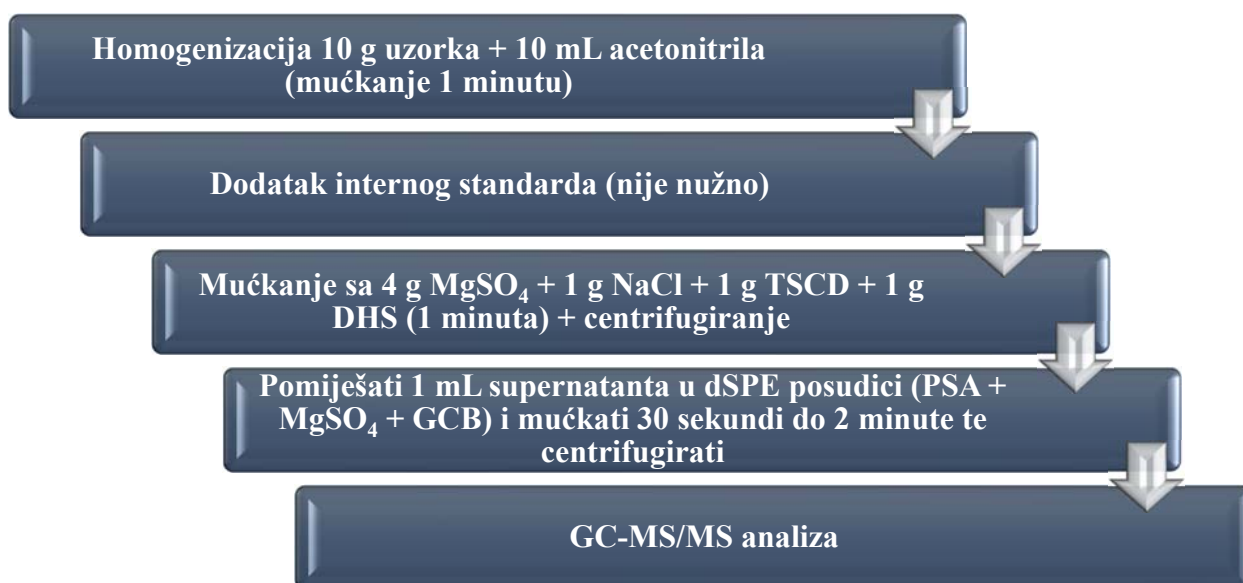


prirode matice uzorka u kojoj se analit nalazi. Izvorni QuEChERS postupak prikazan je na **Slici 2**.



**Slika 2.** Postupak izvorne QuEChERS metode

Za proizvode s udjelom vode manjim od 25 % i visokim sadržajem organskih kiselina, masnih kiselina, pigmenata, kofeina i šećera kao što su uzorci čaja koji se smatraju suhim uzorcima, QuEChERS metoda mora biti izmijenjena, te je općeniti prikaz postupka prikazan na **Slici 3**.



**Slika 3.** Postupak modificirane QuEChERS metode

Tijekom pripreme uzorka, ostale organske tvari i nečistoće se također mogu ekstrahirati uz ciljane analite. Uzorak čaja i sušeno bilje smatra se izuzetno kompleksnim uzorkom za ekstrakciju s obzirom da je problematično izdvojiti pigmente, kofein, šećere, organske kiseline i druge komponente. Različiti postupci u samoj pripremi uzoraka mogu eliminirati utjecaj matice, kao što je primjena učinkovitih metoda pročišćavanja, metoda standardnog dodatka, metoda umjeravanja u matici<sup>4</sup>, razrjeđivanje uzorka ili korištenje izotopom-obilježenog unutarnjeg standarda.

Kad se govori o analizi uzoraka hrane, QuEChERS metoda je u zadnje vrijeme nametnuta ispred drugih ekstrakcijskih tehnika s obzirom na svoje velike prednosti poput brzine postupka, visokih analitičkih iskorištenja, točnosti rezultata, malog volumena otapala i soli, manje potrošnje ostalih reagensa, otpornosti prema promjeni mjernih uvjeta te mogućnosti obrade većeg broja uzoraka u jednom danu uz manju upotrebu laboratorijskog posuđa i prostora. Jedini nedostatak QuEChERS metode je to što je koncentracija u konačnom ekstraktu manja nego u slučaju tradicionalnih ekstrakcijskih tehnika te zahtijeva uporabu osjetljivijih instrumentalnih tehnika ili injektiranje većih volumena ekstrakta.

Ekstrakcija uzoraka na temelju QuEChERS pristupa odvija se u dva koraka: ekstrakcija i pročišćavanje uzorka. Preporuča se korištenje acetonitrila kao ekstrakcijskog otapala jer se naknadno, uz dodatak soli, može lakše izdvojiti vodeni dio. Prilikom ekstrakcije etil-acetatom dobivaju se tamniji ekstrakti čaja koji nerijetko sadrže više neželjenih komponenti od ekstrakata dobivenih primjenom acetonitrila. Uporaba etil-acetata, za razliku od acetonitrila rezultira ekstrakcijom interferencija poput kofeina, iz uzorka u ekstrakt. Kromatografska krivulja kofeina je obično veća u uzorcima ekstrahiranim s etil-acetatom u usporedbi s uzorcima ekstrahiranim s acetonitriлом, bez obzira na vrstu upotrijebljenog sorbensa, što još dodatno otežava identifikaciju prisutnih analita. Kofein se djelomično ukloni iz uzorka gdje je acetonitril korišten za ekstrakciju. Kao i za druge matice uzoraka hrane, najprimjenjiviji sorbens za uklanjanje slobodnih masnih kiselina, šećera i drugih polarnih spojeva prisutnih u ekstraktima uzoraka hrane smatra se primarni i sekundarni amin (PSA) koji djeluje kao slab anionski izmjenjivač i može reagirati s drugim spojevima preko vodikovih veza ili dipol-dipol interakcija. Uzorci čaja osim PSA i MgSO<sub>4</sub> zahtijevaju dodatno

---

<sup>4</sup> Engl. *matrix-matched calibration*

još i crni grafitni ugljen (GCB) s ciljem uklanjanja visokih razina pigmenata iz matice uzorka [52, 53, 55-58].

Pored QuEChERS metode u literaturi se mogu pronaći i druge ekstrakcijske tehnike primijenjene za uzorke čaja, bilja i hrane.

#### **2.4.1.2. TLAČNA EKSTRAKCIJA OTAPALOM**

Tlačna ekstrakcija otapalom (PLE)<sup>5</sup> koristi male količine vode i organskih otapala, a temelji se na ekstrakciji pri povišenoj temperaturi i tlaku. Visoke temperature povećavaju učinkovitost, no to ujedno može dovesti i do razgradnje toplinski nestabilnih spojeva, kao i do koekstrakcije interferirajućih vrsta. Iz tog razloga je važno uspostaviti kompromis između učinkovitosti ekstrakcije ciljanih analita i minimiziranja interferencija što uključuje i dodatni korak pročišćavanja [59].

#### **2.4.1.3. MIKROVALNA EKSTRAKCIJA**

Mikrovalna ekstrakcija (MAE)<sup>6</sup> interesantna je jer omogućava brzu ekstrakciju analita iz čvrstih uzoraka, koristeći mikrovalnu energiju kao izvor topline, no nedostaci su joj nemogućnost primjene za nepolarne analite i otapala te niska selektivnost što rezultira koluiranjem komponenti u ekstraktu. Zato se dodatno kod ove tehnike zahtjeva postupak pročišćavanja ekstrakta [60]. Kako bi ova metoda bila primjenjiva za analize pesticida potrebno je optimirati parametre poput temperature i duljine trajanja ekstrakcije, s obzirom da ovi parametri uvelike utječu na iskorištenje pesticida. Efikasnost mikrovalne ekstrakcije ovisi i o pojedinom pesticidu kao i o tipu matice uzorka. Iako je oprema za mikrovalnu ekstrakciju daleko povoljnija od opreme za komercijalnu ekstrakciju superkritičnim fluidom, veliki je nedostatak ove metode optimizacija više parametara na koje je potrebno paziti kako bi se dobila zadovoljavajuća iskoristivost. S obzirom na to, ova metoda je pogodna samo za

---

<sup>5</sup> Engl. *Pressurized-Liquid Extraction*

<sup>6</sup> Engl. *Microwave-Assisted Extraction*

ekstrakciju pojedinih pesticida iz određene matice ili jednog seta pesticida za koje se ovi parametri mogu optimizirati [61].

#### **2.4.1.4. EKSTRAKCIJA SUPERKRITIČNIM FLUIDOM**

Ekstrakcija superkritičnim fluidom (SFE)<sup>7</sup> je primjer kako se povećana efikasnost ekstrakcije može postići automatiziranim, instrumentalnim metodama ekstrakcije. Na ovaj način efikasnost ekstrakcije je povećana, a mogućnost toplinske razgradnje smanjena je s obzirom da fluid difundira kroz čvrstu tvar poput plina, ali otapa analite kao tekućina. Dodatna prednost ekstrakcije fluidom je korištenje tvari koje su manje štetne od organskih otapala, a i skraćeno je vrijeme pripreme uzoraka. Ova metoda se već pokazala kao idealan izbor za razvoj višekomponentne metode velikog broja uzoraka kao što je npr. višekomponentna metoda ekstrakcije pesticida iz kompleksne matice uzorka čaja te su dokazane ključne prednosti ove metode u odnosu na ostale: velika brzina ekstrakcije, mala količina uzorka potrebna za ekstrakciju i mala količina otapala potrebna za ekstrakciju [62, 63].

#### **2.4.1.5. RASPRŠENJE MATICE UZORKA KROZ ČVRSTU FAZU**

Raspršenje matice uzorka kroz čvrstu fazu (MSPD)<sup>8</sup> koristi se za ekstrakciju krutih i polukrutih uzoraka, koji mogu ili ne moraju biti viskozni. U ovoj metodi se ekstrakcija i čišćenje uzoraka provode u istom koraku upotrebom malih količina sorbensa i otapala, čime se smanjuje vrijeme troška i analiza. U usporedbi s tradicionalnim metodama ekstrakcije, MSPD ima nekoliko prednosti, uključujući pojednostavljenu i bržu obradbu uzoraka, smanjenu uporabu toksičnih otapala, povećanu selektivnost i osjetljivost. Nedostatak ove metode je da se u brojnim primjenama i dalje koriste velike količine otapala za ekstrakciju i čišćenje, koje onda zahtijevaju dodatni korak isparavanja otapala. Također, u razvoju analitičke metode treba obratiti pažnju da se uzorak mora očuvati na takav način da održava cjelovitost matice uzorka, jer varijacije u sastavu uzorka mogu rezultirati nedosljednim rezultatima [64-66].

---

<sup>7</sup> Engl. *Supercritical Fluid Extraction*

<sup>8</sup> Engl. *Matrix Solid-Phase Dispersion*

## 2.4.2. PROČIŠĆAVANJE EKSTRAKTA

### 2.4.2.1. EKSTRAKCIJA ČVRSTOM FAZOM

Ekstrakcija čvrstom fazom (SPE)<sup>9</sup> je jedna od najčešće korištenih tehnika u analizi ostataka pesticida. Temelji se na izoliranju ekstrakata koji sadrže ciljane analite prolaskom uzorka kroz stupac SPE kolone napunjen odgovarajućim sorbensom te eluiranjem zadržanih analita s nje pomoću odgovarajućeg otapala. Prije nego što se SPE uopće može primijeniti na čvrste uzorke (tlo, povrće, voće, čaj), potrebno je prethodno ciljane analite prevesti u tekuću fazu s nekim od postupaka ekstrakcije primjenjivih za čvrste uzorke. Iz tog razloga se može reći da se SPE metoda koristi u ekstrakciji ciljanih analita iz čvrstih uzoraka kao zadnji korak pripreme uzorka odnosno korak pročišćavanja ekstrakata dobivenih nekom drugom ekstrakcijskom metodom.

Prisutnost tvari, poput humusnih kiselina i drugih humusnih tvari u vodi ili proteina, lipida i ugljikohidrata u hrani čini određivanje polarnih ili brzo eluirajućih pesticida, teško ili gotovo nemoguće. SPE tehnike, u postupcima pročišćavanja dobivenih ekstrakata, razlikuju se od ekstrakcija otapalima, ovisno o interakciji između sorbensa i pesticida. Ova interakcija može biti specifična za određeni pesticid, kao u interakciji s imunosorbensom, nespecifična reakcija na način na koji se brojni pesticidi adsorbiraju na nepolarnim/polarnim materijalima ili postupak u kojem se na SPE sorbensu zadržavaju interferirajuće komponente, a ciljani analiti prolaze nezadržani. Razlikuje se nekoliko postupaka odnosno izvedbi ekstrakcije na principu zadržavanja analita čvrstom fazom: mikroekstrakcija čvrstom fazom (SPME) i ekstrakcija miješalom (SBSE). Oba navedena postupka doprinose smanjenju vremena analize, potrošnje otapala i ukupnih troškova [64].

- Mikroekstrakcija čvrstom fazom

Mikroekstrakcija čvrstom fazom (SPME)<sup>10</sup> automatizirana je, jednostavna i brza ekstrakcijska tehnika bez upotrebe otapala kojom se dobiju koncentrirani i relativno čisti ekstrakti ukoliko se dovoljno dobro optimizira za analite koji su pogodni za ovu tehniku ekstrakcije. Ovo je novija tehnika pripreme uzorka koja koristi silikatno vlakno koje je izvana

---

<sup>9</sup> Engl. *Solid-Phase Extraction*

<sup>10</sup> Engl. *Solid-Phase Microextraction*

obloženo odgovarajućom čvrstom fazom. Analiti iz uzorka izravno se ekstrahiraju na vlakno. SPME tehnika može se rutinski koristiti u kombinaciji s plinskom kromatografijom (GC<sup>11</sup>), tekućinskom kromatografijom visokog učinka (HPLC<sup>12</sup>) ili tehnikama spregnutim sa spektrometrijom masa (GC-MS, LC-MS). Danas je na tržištu dostupan veliki broj vlakana koji se međusobno razlikuju ovisno o čvrstom sorbensu od kojeg su napravljeni. Uz izvorna i najpoznatija vlakna polidimetilsiloksan (PDMS) i poliakrilat (PA) koji služe za opću primjenu postoje i razne druge kombinacije poput: PDMS/divinilbenzen (DVB), Carbowax/DVB, Carbowax/smola (TR), karboksi/PDMS i DVB/Carboxen/PDMS obložena vlakna. Nedostatak ove tehnike je relativno dugo vrijeme uspostavljanja ravnoteže između čvrste faze i uzorka te je nepogodna za višekomponentne metode određivanja pesticida. Nedostatak tehnike je u kompleksnosti prilagodbe metode za više analita jer količina analita koja bi se adsorbirala na vlakna ovisi o debljini i polarnosti aktivnog sloja vlakana, načinu uzorkovanja, prirodi uzorka i analita (polaritet analita, njegova molekularna težina, pH-vrijednost, priroda matice), načinu i brzini miješanja uzorka, trajanju SPME metode, temperaturi na kojoj se izvodi i dr. [64, 67].

- Ekstrakcija miješalom

Ekstrakcija miješalom (SBSE)<sup>13</sup> relativno je nova tehnika ekstrakcije čiji je princip isti kao princip SPME. Mehanizmi ekstrakcije i prednosti ove tehnike slični su onima iz SPME, ali faktor obogaćivanja/koncentriranja, kojeg određuje količina ekstrakcijske faze je i do 100 puta veći. U SBSE, analiti se adsorbiraju na magnet obložen s PDMS te se miješanje, tj. kondicioniranje uz miješanje provodi određeni period. Nakon kondicioniranja, vezani analiti s magnetskog miješala se, vrlo slično kao i s vlakna kod SPME tehnike, toplinski desorbiraju *on-line* u kombinaciji s GC-MS uređajem ili desorpcijom organskim otapalima čiji se ekstrakt izravno injektira u LC sistem. Veliki nedostatak ove metode je da nije primijenjiva za uzorke već i s malim sadržajem lipida [64, 68].

- „*In-tube*“ mikroekstrakcija čvrstom fazom

Ovo je relativno nova tehnika mikroekstrakcije i koncentriranja uzorka koju je lako moguće povezati s tekućinskim kromatografom ili se u slučaju vezanja na plinsku kromatografiju uvodi dodatni korak sušenja kako bi se analiti mogli desorbirati toplinskom

---

<sup>11</sup> Engl. *Gas chromatography*

<sup>12</sup> Engl. *High pressure liquid chromatography*

<sup>13</sup> Engl. *Stir-Bar-Sorptive Extraction*

desorpcijom. Otvorena kapilarna cjevčica ima sloj PDMS-a koji služi za hvatanje ciljanih analita. Kada uzorak sadrži molekule velikih masa kao što su proteini, huminske ili masne kiseline, izrazito je teško provesti ovu tehniku ekstrakcije. Da bi se u takvim uzorcima ekstrahirali pesticidi potrebno je koristiti dodatni porozni celulozni premaz. Ova tehnika se obično koristi u kombinaciji s LC-MS/MS tehnikom [64].

#### **2.4.2.2. KROMATOGRAFIJA ISKLJUČENJEM**

Kromatografija isključenjem (GPC<sup>14</sup>) je učinkovit i reproducibilan postupak odjeljivanja različitih vrsta pesticida od komponenti visoke molekulske mase kao što su lipidi, proteini i pigmenti. U analizi pesticida najčešće se kao nepokretne faze koriste polistirenski gelovi. Otapala koja se koriste uglavnom uključuju cikloheksan, odnosno smjese cikloheksana s toluenom, diklormetanom i etil-acetatom. Prednost GPC tehnike je u tome da se stupac može koristiti i do nekoliko mjeseci bez utjecaja na volumene zadržavanja ili efikasnost pročišćavanja. Postupak se može automatizirati i pogodan je za čišćenje složenih matica s visokim udjelom tekućine. Razvoj novih tehnika ekstrakcije kao što su MAE, MSPD, SPE, SPME i SFE pridonijeli su smanjenju korištenja otapala i kraćem vremenu pročišćavanja u odnosu na GPC. Kromatografijom isključenjem ne uklanjaju se male molekule iz ekstrakta uzorka pa je u nekim slučajevima nužno dodatno čišćenje ekstrakta [69].

## **2.5. INSTRUMENTALNE TEHNIKE ZA ODREĐIVANJE OSTATAKA PESTICIDA**

Iako su pesticidi spojevi koji se prvenstveno koriste za povećanje prinosa biljnih kultura tako da uništavaju ili sprečavaju razvitak štetočina, oni ipak s obzirom na svoja toksična djelovanja spadaju u zagađivala koji u konačnici mogu direktno ili indirektno utjecati na ljudsko zdravlje te ih je potrebno određivati. Identifikacija i kvantifikacija ostataka pesticida je od iznimne važnosti, osobito za prevenciju u području sigurnosti javnog zdravstva [1], ali to je veliki izazov s obzirom na složenu maticu čaja i biljnih infuzija. Proces određivanja pesticida u nekoj matici sastoji se od nekoliko koraka:

---

<sup>14</sup> Engl. *Gel Permeation Chromatography*

- (1) Uzorkovanje
- (2) Priprema uzorka koja uključuje ekstrakcijski postupak i eventualno potrebno pročišćavanje uzorka
- (3) Analiza jednom od instrumentalnih tehnika

Spojevi prisutni u čajevima po svojoj prirodi mogu utjecati na fizikalna i kemijska svojstva pesticida a time i direktno na izolaciju ciljanih analita. Uz ove poteškoće, postoje i potencijalne međunarodne trgovinske barijere zbog definiranih MRL-ova u čaju za većinu zemalja i nekim međunarodnim organizacijama te još dodatno nove regulative i zakoni postaju sve rigoroznije [2]. S obzirom na sve navedeno, priprema uzoraka čaja i instrumentalna višekomponentna metoda za određivanje ostataka pesticida u uzorcima su ključni koraci za identifikaciju pesticida i njihovu kvantifikaciju.

Postoji ogromna potreba analitičkih laboratorija diljem svijeta u pronalaženju novih višekomponentnih metoda kojima bi bilo moguće analizirati veliki broj analita, poput pesticida, uz pouzdanu identifikaciju i kvantifikaciju njihovih ostataka u hrani sa što kraćim mogućim vremenom analize [70]. Bez obzira na intenzivan razvoj i istraživanje, analitičke metode za određivanje ostataka pesticida u bilju zahtijevaju stalnu optimizaciju parametara s ciljem postizanja bolje osjetljivosti i selektivnosti te što niže granice dokazivanja i kvantitativnosti. Povijesno gledajući, analitičke instrumentalne metode koje se potencijalno mogu koristiti u svrhu identifikacije i kvantifikacije ostataka pesticida mogu biti spektrometrijske, elektrokemijske i kromatografske metode.

### **2.5.1. SPEKTROMETRIJSKE TEHNIKE**

Tri su potencijalne spektrometrijske tehnike za određivanje ostataka pesticida: UV-VIS spektrofotometrija, infracrvena (IR) apsorpcijska spektrometrija i kemiluminiscenta spektrometrija.

- UV-VIS spektrometrija [71]

Ova metoda temelji se na mjerenju apsorpcije pesticida ili deriviranih pesticida i pokazalo se da je prilično primjenjiva za organofosforne pesticide npr. postupak s upotrebom 4-(4-nitrobenzil)-piridina kao spektrofotometrijskog reagensa pokazao se osjetljiv i za pesticide



prisutne u tragovima. Najveće ograničenje ove metode je relativno mala osjetljivost, slaba selektivnost i nemogućnost primjene u svrhu izrade višekomponentne analitičke metode za širi spektar spojeva pesticida, ali može se eventualno potencijalno koristiti u kombinaciji s nekim drugim tehnikama.

- IR apsorpcijska spektrometrija

IR instrumentalne tehnike danas su napredovale svojim tehnološkim rješenjima, pojačanom osjetljivošću detektora i proširenim bazama podataka te je rezultat toga bolja osjetljivost, selektivnost i identifikacija pesticida. Ova tehnika može se koristiti u kombinaciji s UV-VIS spektrometrijom, no i dalje je tu prisutan nedostatak poput problematične identifikacije i određivanja nižih, mikrogramske količine ostataka pesticida u kompleksnijim maticama uzoraka [72, 73].

- Kemiluminiscentna spektrometrija

Osnove kemiluminiscentne metode su specifične reakcije poput reakcije alkilfosfata s natrijevim perboratom ( $\text{NaBO}_4$ ) ili vodikovim peroksidom ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) s ciljem dobivanja peroksofosfata, koji zatim oksidira amin poput luminola u alkalnom mediju što u konačnici dovodi do kemiluminescencije. Ova se metoda može koristiti samo ukoliko je odgovarajući amin zamijenjen za luminol. Dosadašnja istraživanja su pokazala eventualnu primjenu za organofosforne pesticide [74].

## 2.5.2. ELEKTROKEMIJSKE TEHNIKE

Zabilježena su određivanja pesticida elektrokemijskim tehnikama poput polarografije, enzimatske metode, voltometrije, amperometrije [75].

Elektroanalitičke tehnike primjenjive su na one organofosforne pesticide koji posjeduju nitro- (npr. parationa) ili drugu elektrokemijski aktivnu grupu. Elektrokemijski biosenzori se obično koriste kao rezultat njihove selektivnosti, osjetljivosti, brzih rezultata i lake prenosivosti uređaja. Amperometrijski i potenciometrijski elektrokemijski biosenzori najčešće koriste organofosfornu hidrolazu s obzirom da je to enzim koji može hidrolizirati široku skupinu organofosfornih pesticida. Amperometrija se koristi za detekciju elektroaktivnih izlaznih

skupina, dok se potenciometrija koristi za otkrivanje promjena pH koje nastaju tijekom reakcija hidrolize. Obje ove metode imaju ograničenja: pomoću amperometrijskih biosenzora mogu se postići vrlo niske granice dokazivanja, ali problematičan je nedostatak aktivnih grupa za pojedine organofosforne pesticide te je samim time za njih onemogućena detekcija. Potenciometrijski biosenzori se mogu koristiti za sve organofosforne pesticide ali je njihov nedostatak što nemaju dovoljno niske granice dokazivanja [75, 76].

Iz tog razloga se za dodatnu identifikaciju pesticida preporučuje kromatografija koja se u sve većem broju slučajeva koristi i kao jedina metoda za određivanje pesticida u tragovima u svim vrstama realnih uzoraka.

### 2.5.3. KROMATOGRAFIJA

Kromatografija je tehnika odjeljivanja i analiziranja tvari u uzorku, koja se temelji na različitoj raspodjeli sastojaka između nepokretne (stacionarne) i pokretne (mobilne) faze [77, 78]. Prilikom odjeljivanja, stvara se reverzibilno međusobno djelovanje sastojaka smjese između nepokretne i pokretne faze. Pokretna faza može biti tekućina, plin ili superkritični fluid, te ona prenosi sastojke smjese preko nepokretne faze, pri čemu se sastojci smjese neprestano vežu i odcjepljuju od nepokretne faze. Nepokretna faza može biti čvrsta ili tekuća, te mora selektivno zadržavati sastojke smjese, kako bi sastojci putovali različitom brzinom i na taj način se odijelili [77]. Ova fizikalno-kemijska metoda odjeljivanja je danas vodeća metoda kvantitativnog određivanja sastojaka u uzorku [79]. Brzi razvoj kromatografije se može pripisati jednostavnosti i širokoj primjeni, te se danas kromatografski uređaji ubrajaju u standardnu laboratorijsku opremu [77]. Nadalje, vezanjem kromatografskih uređaja s osjetljivim detektorima omogućava se visoko precizna i točna kvantitativna analiza [80, 81].

Kromatografske tehnike se najčešće klasificiraju prema fizikalnom stanju, odnosno prema agregatnom stanju pokretne faze pa razlikujemo:

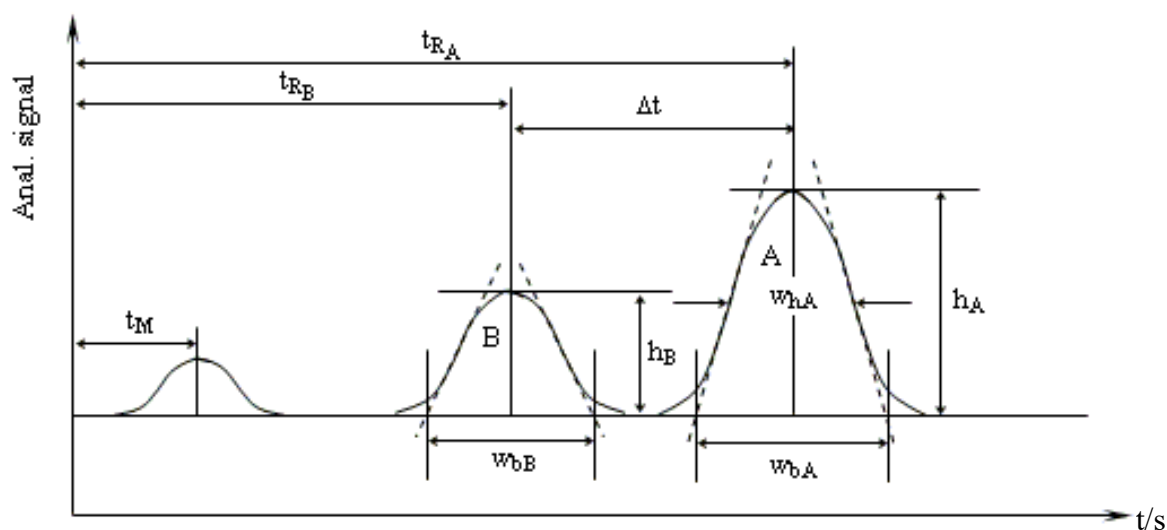
- Plinsku kromatografiju (GC)<sup>15</sup>
- Tekućinsku kromatografiju (LC)<sup>16</sup>
- Kromatografiju fluidom pri superkritičnim uvjetima (SFC)<sup>17</sup> [78].

---

<sup>15</sup> Engl. *Gas Chromatography*

<sup>16</sup> Engl. *Liquid Chromatography*

Odjeljivanje komponenata u uzorku i njihovo kvantificiranje, u kromatografskom sustavu pomoću pokretne i nepokretne faze, se detektira različitim detektorima. Rezultati provedene analize uzorka u kromatografskom procesu se predočavaju kromatogramom, odnosno grafičkom ovisnošću signala detektirane komponente o vremenu u koordinatom sustavu [80]. Detektirani signali komponenata se vizualiziraju u obliku kromatografskih pikova (Slika 4), međutim ukoliko odjeljivanje komponenata nije potpuno, može doći do njihovog preklapanja.



Slika 4. Kromatogram komponenata A i B

Svaka kromatografska krivulja ima maksimum, koji se definira kao udaljenost od bazne linije kromatograma i vrha krivulje; potom visina kromatografske krivulje ( $h$ ), koja predstavlja udaljenost od maksimuma krivulje i bazne linije kromatograma; nadalje vrijeme zadržavanja ( $t_R$ ), vrijeme potrebno za eluiranje komponente od trenutka injektiranja u sustav do detektiranja kromatografske krivulje; zatim širina kromatografske krivulje koja je paralelna s baznom linijom krivulje ( $w_b$ ), te predstavlja širinu kromatografske krivulje dobivenu povlačenjem tangenti iz točaka infleksije s jedne i druge strane krivulje (Slika 4). Širina kromatografske krivulje se također može izraziti kao širina kromatografske krivulje na polovici njegove visine, te se tada označava ( $w_h$ ) ili kao širina kromatografske krivulje između točaka infleksije s jedne i druge strane krivulje ( $w_i$ ) [79].

Većina kromatografskih uređaja djeluju u uvjetima konstantnog protoka ( $F$ ) pokretne faze, osim ako uređaj nije namjerno programiran drugačije. Os  $x$  kromatograma se može označiti

<sup>17</sup> Engl. *Supercritical Fluid Chromatography*

kao vrijeme ( $t$ ) ili volumen ( $V$ ) koji predstavlja volumen pokretne faze koja je protjecala u određenom vremenu jer je

$$V_R = t_R + F \quad 1.1.$$

Vrijeme zadržavanja ( $t_R$ ) komponente može se mjeriti kao udaljenost od starta kromatograma do maksimuma kromatografske krivulje, te se potom ta udaljenost može pretvoriti u vrijeme množenjem s volumenom i protokom. Ukupan volumen pokretne faze ( $V_R$ ), potreban za eluiranje komponente ili analita čini volumen nepokretne faze koju ispunjava pokretna faza, kroz koji svaka komponenta mora proći ( $V_M$ ), i pokretna faza u kojoj je komponenta imobilizirana (ekvivalentno  $K_C V_S$ ). Navedena ekvivalencija odgovara volumenu nepokretne faze ( $V_S$ ) i sklonosti komponente (analita) adsorpciji na nepokretnu fazu koja se izražava kao konstanta razdjeljenja ( $K_C$ ).

$$V_R = V_M + K_C V_S \quad 1.2.$$

Konstanta razdjeljenja ( $K_C$ ) se definira kao omjer koncentracije analita ( $A$ ) u nepokretnoj fazi i koncentracije analita ( $A$ ) u pokretnoj fazi [80].

$$K_C = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad 1.3.$$

Također, konstanta razdjeljenja ( $K_C$ ) se izražava kao umnožak omjera volumena faza ( $\beta$ ) i faktora kapaciteta ili faktor zadržavanja ( $k$ ):

$$K_C = \beta \times k \quad 1.4.$$

Faktor zadržavanja ( $k$ ) je pokazatelj duljine zadržavanja komponente na koloni uz pretpostavku da nema interakcije s nepokretnom fazom.

Nepokretna faza prema agregatnom stanju može biti čvrsta ili tekuća. Ukoliko je tekuća, nanosena je u unutrašnjost otvorene cijevi. Takve tekuće nepokretne faze su primjenu našle u plinskoj kromatografiji i elektroforezi. Ukoliko je čvrsta, nanosena je na čvrstu podlogu ili pakirana u obliku kolone, a koriste se u HPLC te GC tehnici.

Karakteristike kolone koje su bitne za kromatografiju su: oblik i veličina čestica, veličina pora, aktivna površina, radni raspon pH-vrijednosti, poroznost, radni tlak [81]. Najčešće upotrebljavani materijal za izradu kolona je silikagel (porozni materijal, visoke aktivne površine), a potom organski polimeri (polimetilmetakrilat, polimeri na bazi divinilbenzena i stirena), te anorganski materijali (grafit, cirkonijev oksid). Veličina pora koja se koristi u koloni, ovisi o prirodi analita (veličina pora kolona za HPLC za analizu biomolekula mora biti manja od 30 nm).

### Razlike kromatografskih tehnika:

- Dva najbitnija parametra u GC tehnici su priroda nepokretne faze i temperatura, u LC tehnici su to priroda nepokretne faze, priroda pokretne faze i temperatura, a u SFC tehnici, priroda pokretne i nepokretne faze, te temperatura i gustoća. Temperatura je bitniji parametar u plinskoj kromatografiji jer pokretna faza mora biti plinovita i toplinski stabilna. Kod LC tehnike dolazi do interakcije analita i pokretne i nepokretne faze, dok kod GC tehnike do interakcije dolazi samo između analita i nepokretne faze.
- Razlika između plinova i tekućina: difuzija analita u tekućinama je manja od difuzije analita u plinovima (približno  $10^{-5}$ ), što rezultira manjim brzinama i dužem vremenu LC analiza. Viskoznost tekućina je za 100 puta veća od viskoznosti plinova, što rezultira višim radnim tlakovima. Površinska napetost tekućina i kapilarne sile omogućuju odjeljivanje smjese tankoslojnom kromatografijom (TLC)<sup>18</sup>. Plinovita pokretna faza je pod višim tlakom na ulasku u kolonu, a pri nižem ili atmosferskom pri izlasku iz kolone.

Superkritični fluidi su fluidi koji pokazuju karakteristike i plinova i tekućina, te se nalaze iznad kritične točke u faznom dijagramu ovisnosti tlaka o temperaturi. Pokazuju viskoznost malo veću od plinova, ali zato pokazuju puno veći afinitet prema analitu. Također, superkritični fluidi imaju viši difuzijski koeficijent od tekućina, što čini SFC tehniku učinkovitijom od tekućinske [82].

Superkritični kromatografski sustav mora zadržavati uvjete superkritične temperature i tlaka pokretne faze. Najčešće korištena pokretna faza je superkritični ugljikov dioksid. Općenito, gustoća fluida iznad kritične temperature i tlaka je veća u odnosu na gustoću tekućine. Viskoznost fluida je konstantna pri konstantnoj gustoći, ali je i dalje niža od viskoznosti tekućina. Pad tlaka u kolonama SFC tehnike je manji od pada tlaka u koloni u HPLC tehnici. Pokretna faza, ugljikov dioksid nije polarna molekula, te pokazuje limitiranu učinkovitost prilikom analiza polarnih analita, te se iz tog razloga dodaje metanol ili acetonitril kao polarni modifikator. Visoka učinkovitost metode zadržava se korištenjem dugačkih kolona (što je moguće zbog malog pada tlaka) ili nekoliko konvencionalnih HPLC kolona povezanih u seriju [83]. SFC tehnika se koristi za odjeljivanje nestabilnih toplinskih spojeva. Također,

---

<sup>18</sup> Engl. *Thin Layer Chromatography*

SFC tehnikom moguće je kiralno odjeljivanje, jer se mogu koristiti kiralne kolone za HPLC tehniku jednako kao i za SFC tehniku.

Prednosti SFC metode su: brže analize i veća učinkovitost u usporedbi s HPLC metodama, manji pad tlaka u dužim kolonama, fleksibilnost uvjeta postignuta programiranjem. Nedostatci navedene metode su: sporije analize u usporedbi s GC metodom, ograničen izbor mogućih pokretnih faza, skupa instrumentacija [79].

### **2.5.3.1. TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA**

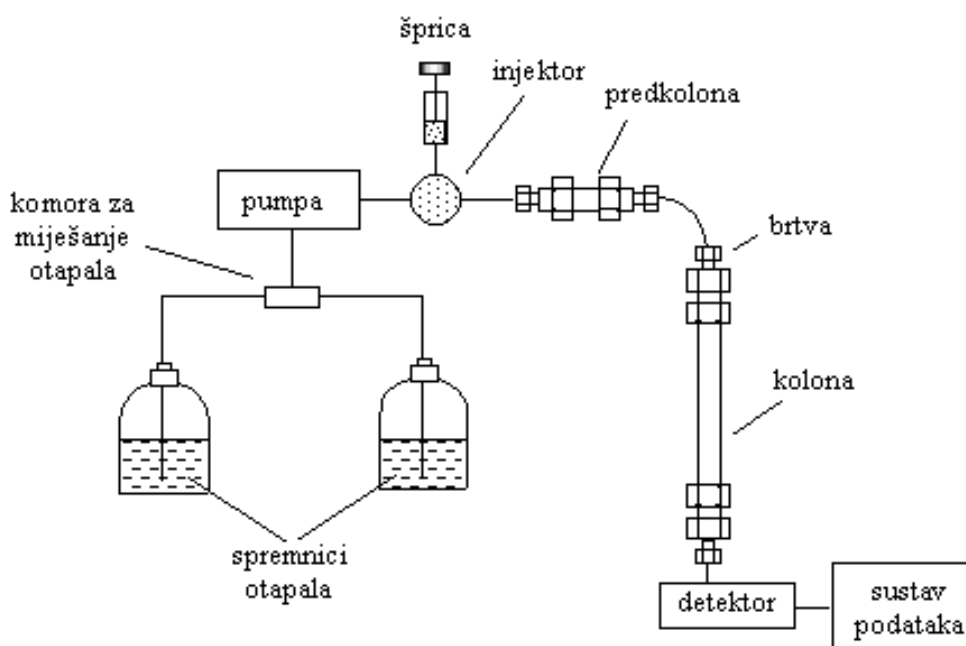
LC tehnika se od kasnih 60-ih godina prošlog stoljeća do danas razvila i unaprijedila, posebice u području biomedicine jer su omogućene kromatografske analize velikih biomolekula, koje se ne mogu analizirati plinskom kromatografijom.

LC je višenamjenska separacijska tehnika koja, za razliku od mnogih drugih separacijskih tehnika koje su nepogodne za analizu toplinski nestabilnih spojeva, uspješno razdjeljuje gotovo sve moguće molekule uz mogućnost korištenja velikog broja različitih nepokretnih i pokretnih faza. Sustav LC je sustav u kojem se vrše analize većinom polarnih analita odjeljivanjem pomoću kolona uz pomoć pogodnih detektora, na temelju razlike komponenata u adsorpciji i ionskoj izmjeni i na različitoj razdiobi između faza.

Sustav se sastoji od injektora, pumpe, poželjno od predkolone, kolone za odjeljivanje, detektora i digitalne jedinice. Injektirajuća jedinica se sastoji od injekcijskog ventila, automatskog uzorkivača<sup>19</sup>, igle, pumpe i kapilare određenog volumena kao što je prikazano na **Slici 5**. Separacijsku jedinicu čini kolona koja se nalazi u kućištu koje može biti termostatirano ili netermostatirano s mogućnošću dokazivanja propuštanja pokretne faze.

---

<sup>19</sup> Engl. *autosampler*



**Slika 5.** Shematski prikaz LC uređaja

Pokretna faza u modelu gradijentnog ispiranja može biti binarna, tercijarna ili kvaterna smjesa. Početna smjesa bi trebala biti suprotne polarности od polarности nepokretne faze. U HPLC metodi obrnutih faza koriste se hidrofobne i nepolarne nepokretne faze, te kao pokretna faza uglavnom voda s organskim modifikatorom (čiji se udio organskog modifikatora u gradijentnom modelu mijenja) [84]. Oprema za postizanje modela gradijentnog ispiranja može se podijeliti u dva tipa: nisko-tlačni instrumenti gradijentnog protoka i visoko-tlačni. Visoko-tlačni označava po jednu pumpu za svaku komponentu pokretne faze, što ujedno predstavlja i veće troškove, a nisko-tlačni podrazumijevaju pripremu smjese pokretne faze prije ulaska u sustav. Promjena u sastavu pokretne faze može se programirati linearno ili eksponencijalno. Prednost gradijentnog modela leži u tome što omogućava prilagođavanje faktora zadržavanja za dobivanje što bolje separacije, a nedostatak je vrijeme potrebno za ispiranje kolone [85].

Uzorak mora biti otopljen u pokretnoj fazi ili otapalu sličnih svojstava. Ukoliko se koristi otapalo sličnih svojstava potrebno je napraviti slijepu probu, kako bi se pokazali efekti otapala na kromatogramu. Koncentrirana otapala mogu prouzročiti razdjeljenje pikova, pa je alternativa injektiranje većih volumena razrijeđenih uzoraka (oko 100  $\mu\text{L}$ ) [86].

Najčešće korišteni detektori za HPLC metodu mogu se podijeliti u tri skupine: spektroskopski, električni i ostali detektori.

U skupinu spektroskopskih detektora ubrajaju se: ultraljubičasti apsorpcijski detektori (UV/VIS i fotodiodni (PDA)<sup>20</sup>), fluorescentni detektori (FLD)<sup>21</sup> i spektrometri masa (MS). Pod pojmom električnih detektora podrazumijeva se elektrokemijski detektor (ECD) i detektor provodljivosti. U skupinu ostalih ulaze detektori indeksa loma (RID)<sup>22</sup> i detektori raspršenja svjetlosti (ELSD<sup>23</sup>) [87].

- **HPLC** tehnika je napredna metoda koja pokazuje mnogo prednosti u odnosu na standardnu LC metodu: trajanje analize se broji u sekundama ili minutama, kolone su gusto punjene s malom veličinom čestica što uzrokuje visoku rezoluciju, granice dokazivanja su niske i odlikuje ih visoka točnost te automatizacija [79]. HPLC kolone su gusto pakirane sferičnim česticama male veličine (najčešće 5 μm), uglavnom izgrađene od visoko kvalitetnog čelika, unutarnjeg promjera 4,6 mm (naješće korištene u analitici). Uobičajena duljine HPLC kolone je 25 cm, ali su dostupne i u duljinama od 3 cm. Materijal koji se pakira u kolone je uglavnom silikagel, sferičnog oblika veličina od 5 μm, iz razloga što se veliki broj funkcionalnih grupa može kemijski vezati na njegovu površinu reakcijama s organosilanima [88]. U reakciji s organosilanima, na površinu silikagela se uvodi sililna skupina koja može na sebi sadržavati različite supstituente, najčešće alkilne lance (C<sub>18</sub> ili oktadecilsilan) [89]. Danas komercijalno dostupne HPLC kolone se mogu sažeti prema faznom imenu i primjeni: C<sub>1</sub> – koriste se za pročišćavanje; C<sub>4</sub> i C<sub>6</sub> – proteinske separacije; C<sub>8</sub> i C<sub>18</sub> – općenita primjena (približno 80 % svih primjena se razvila na C<sub>8</sub> i C<sub>18</sub> kolonama, C<sub>18</sub> je izrazito stabilna i nepolarna kolona); fenilne kolone – primjenjuju se u odjeljivanju kompleksnih smjesa, te induciraju dipolne interakcije s polarnim analitima; cijano kolone – primjenjuje se za širok spektar smjesa s različitom polarnošću; amino kolone – koriste se za analize šećera i aromatskih spojeva; diolne kolone – koriste se za odjeljivanje kompleksnih smjesa; kolone ionske izmjene – za analizu ionskih čestica, kiralne kolone – primjenjuju se za enantiomerske separacije. Osim navedenih, na tržištu su dostupne različite specijalizirane kolone specifične primjene, uglavnom u području kiralnih separacija [90].

---

<sup>20</sup> Engl. *Photo-diode Array*

<sup>21</sup> Engl. *Fluorescence Detector*

<sup>22</sup> Engl. *Refractive Index Detector*

<sup>23</sup> Engl. *Evaporative Light Scattering Detector*



Nedostatak upotrebe silikagela za nepokretnu fazu leži u uskom pH-području pri kojem se kolona može koristiti. Iznad pH-vrijednosti 8,5 odcjepljuje se siloksanska veza s površine silikagela, a pri vrijednostima pH ispod 2,5 dolazi do hidroliziranja vezanih skupina na silikagelu. Kako bi se taj problem riješio, često se površina silikagela premazuje polimerom, primjerice polibutadienom [91].

Dizajn kolona zahtijeva visoki radni tlak (17 000 kPa), odnosno zahtijevane su snažne tlačne pumpe i specijalizirani uređaj za injektiranje. Tlačne pumpe, osim visokog tlaka kolone, osiguravaju različite omjere komponenata smjese pokretne faze pomoću ventila. Injektor je često odvojen od kolone predkolonom. Predkolone služe kao zaštitnici kolona i obično su duljine 1-3 cm, građene od istog materijala i istog promjera kao kolona. Nisu primjenjive u svim područjima primjene, jer mogu reducirati učinkovitost kolone. Tijek odjeljivanja se prati osjetljivim detektorom.

- **Ultrabrza HPLC metoda, UFLC<sup>24</sup>** uključuje upotrebu kratkih kolona (3-5 cm) pakiranih česticama veličine 3 μm. Protoci iznose 3-4 mL/min, zahtijevaju specijalne detektore, a zbog velike brzine protoka je omogućena analiza velikog broja uzoraka u kratkom vremenu, zbog čega je primjenu našla u farmaceutskoj industriji [92].

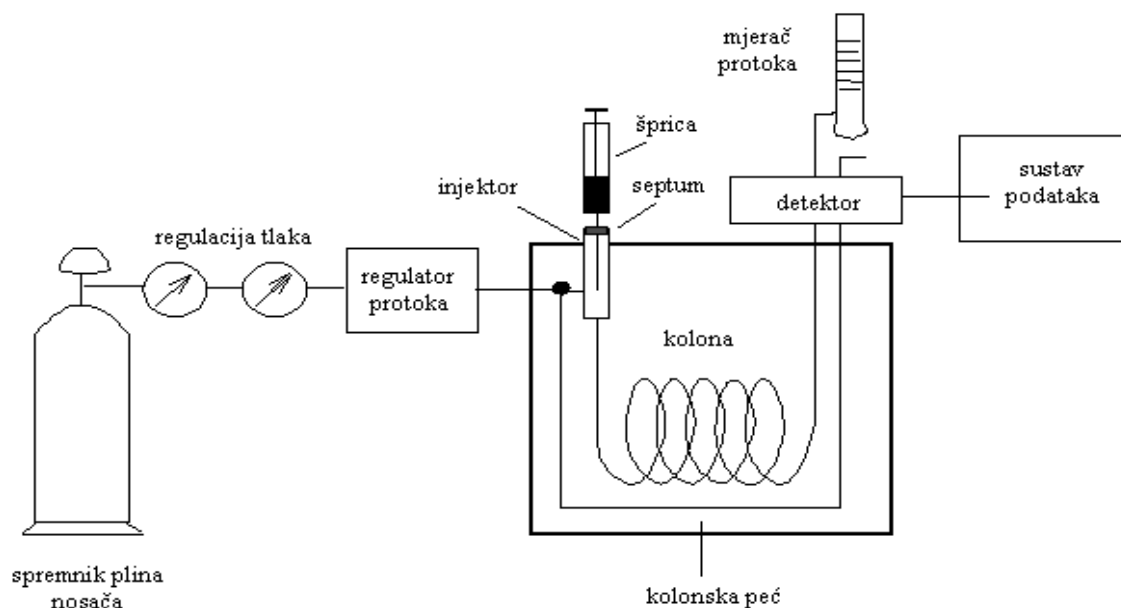
### **2.5.3.2. PLINSKA KROMATOGRAFIJA**

U GC tehnici pokretna faza je inertna, te se za postizanje odjeljivanja komponenata uzorka bira nepokretna faza koja će pokazivati interakciju s ciljanim komponentama. Tlak para je bitan faktor odjeljivanja, jer pri određenoj temperaturi komponente uzorka se desorbiraju s nepokretne faze proporcionalno njihovom tlaku para, te pomiču zajedno s plinom nosiocem kroz kolonu, rezultirajući željenim odjeljivanjem [80].

Komponente potrebne za rad GC-a: plin nosioc, regulator tlaka, injektor, kolona, detektor kao što je vidljivo na **Slici 6**.

---

<sup>24</sup> Engl. *Ultra Fast Liquid Chromatography*



**Slika 6.** Shematski prikaz GC uređaja

Sustav se može podijeliti na tri grijane zone: injektorsku, kolonsku i detekcijsku. Temperaturna zona se mora održavati stalnom, kako ne bi došlo do kondenzacije analita. Bitno je brzo prenošenje uzorka na kolonu, u što manjim volumenima, što se obično postiže prevođenjem uzorka u plinovito stanje.

U analizi GC tehnikom uobičajeno se koriste unutarnji standardi za razliku od LC tehnike rada. Prema znanstvenim publikacijama, postoji vrlo širok raspon različitih unutarnjih standarada koji se koriste u različitim metodama, od kojih su neki čak i sami pesticidi [93]. Izbor unutarnjeg standarda ovisi o mnogim čimbenicima, a poželjno je da bude što sličniji ciljanom analitu s obzirom na svojstva i strukturu analita koji se određuju. U posljednjih nekoliko godina, naglasak je na korištenju izotopom obilježenih analita kao unutarnjih standarada [94, 95].

#### 2.5.3.2.1. PRINCIP RADA PLINSKOG KROMATOGRAFA

GC tehnika se razvila u primarnu tehniku odjeljivanja i kvalitativnih/kvantitativnih analiza hlapljivih spojeva [96], a plinski kromatografi su postali najrašireniji analitički instrumenti u svijetu [97]. Plinska kromatografija je, dakle analitička metoda, primjenjiva uglavnom do vrijednosti temperatura do 350 °C, te uzoraka molekularne mase do 600 D [98].

Za postizanje protoka kroz kolonu, tlak na početku kolone mora biti veći od tlaka na kraju kolone (a razlika u tlakovima se predstavlja kao pad tlaka). Uobičajene vrijednosti tlakova pri kojima se GC metode izvode iznose  $1-2 \times 10^5$  Pa [99]. Osim odabira nepokretne faze i tlakova, slijedeći izbor koji vodi uspješnosti separacije je temperatura kolone, jer utječe na tlak para i hlapljivost komponenata.

Injektiranje hlapljivih uzoraka može se podijeliti na četiri vrste: direktno injektiranje, injektiranje na kolonu, injektiranje na hladnu kolonu, injektiranje cijepanjem uzorka na dva dijela. Injektiranje cijepanjem uzorka na dva dijela postiže se prevođenjem uzorka u plinovito stanje, te je to najstarija metoda injektiranja. Metoda je jednostavna, operator mora voditi računa jedino o otvaranju i zatvaranju ventila. Pokazuje visoku rezoluciju, te razrjeđenje uzorka nije potrebno, međutim nije pogodna za analizu tragova, kao i za analizu molekula visoke molekulske mase. Injektiranje na kolonu podrazumijeva upotrebu poravnate igle s uzorkom na kolonu. Direktno injektiranje uključuje izravno injektiranje malih volumena uzoraka (do  $1 \mu\text{L}$ ) na kolonu. Metoda pokazuje dobre rezultate pri analizama tragova, međutim zahtijeva upotrebu kapilarnih kolona tankih filmova sa širokim promjerima. Najbolju rezoluciju i kvantifikaciju pokazuje injektiranje uzorka na hladnu kolonu. Tekući uzorak se injektira, te se potom zagrijava i prevodi u plinovito stanje i prenosi kroz sustav, pri čemu je zamijećen minimalan raspad uzorka. Ova metoda je pogodna za analizu toplinski nestabilnih spojeva [79].

Parametri kolone koje se koriste u plinskoj kromatografiji moraju zadovoljavati uvjete: difuzijski koeficijent mora biti visok te se kolona puni nanošenjem slojeva tankog filma na čvrstu podlogu [100, 101]. Promatrajući efekt plina nosioca, uspoređene su slijedeće plinovite pokretne faze: helij, vodik, dušik. Dušik koji ima najveću molekularnu masu, te najmanji difuzijski koeficijent, je učinkovitiji od navedenih. Ova učinkovitost je postignuta pri relativno niskim brzinama protoka, a pri većim brzinama učinkovitijima se pokazuju helij i vodik, te se preferiraju pri brzim analizama [80].

U GC metodi, kao pokretna faza se najčešće koristi helij, koji je inertan, ne utječe na komponente uzorka, te služi samo kao prenosilac uzorka kroz sustav. U novije vrijeme, pokazuje se interes za upotrebu pokretnih faza koje bi imale utjecaj na proces odjeljivanja, poput na primjer vode [102]. Odjeljivanje u GC metodi se temelji na interakciji nepokretne faze i uzorka. Svojstva nepokretne faze poput polarnosti i relativnih interakcija s uzorkom

(disperzija, indukcija, orijentacija) su glavni čimbenici odjeljivanja. Interakcije uzorka i nepokretne faze se reflektiraju na faktor zadržavanja  $k$  svake komponente.

Ukratko, prednosti GC tehnike u odnosu na LC (bez obzira na vrstu nepokretne faze) su sljedeće: visoka učinkovitost, selektivnost, široka primjenjivost, jednostavno kombiniranje sa spektrometrom masa, brze analize, jednostavne i cjenovno prihvatljive analize, zahtijevana je mala količina uzorka, te je moguća upotreba nedestruktivnih detektora. Nedostaci plinske kromatografije su: nemogućnost analize toplinski nestabilnih uzoraka, uzorci trebaju biti hlapljivi, te nije moguća analiza velikog broja uzoraka [79].

#### 2.5.3.2.2. DETEKTORI U PLINSKOJ KROMATOGRAFIJI

Pristup GC tehnici temelji se primarno na odabiru nepokretne faze, međutim danas kad su dostupni izrazito osjetljivi detektori mase, nije potrebno naći idealnu nepokretnu fazu [103]. Detektori moraju zadovoljiti uvjete: visoke osjetljivosti, registriranja svih komponenata, linearnosti, što bolju otpornost na promjenu temperature i protoke pokretne faze, registriranja analita neovisno o pokretnoj fazi, visoke pouzdanosti, nedestruktivnosti prema uzorku, brzog odziva i osiguravanja kvalitativne informacije o detektiranoj kromatografskoj krivulji komponente [104]. Detektori se mogu klasificirati s obzirom na oblik odgovora, na temelju selektivnosti ili s obzirom na temelj odgovora.

Prema selektivnosti, detektori se klasificiraju kao: univerzalni, selektivni i specifični detektori. Univerzalni detektori registriraju sve komponente uzorka, a ne registriraju samo pokretnu fazu. Selektivni detektori su osjetljivi na određene skupine komponenata uzorka, dok specifički detektori registriraju određenu komponentu uzorka ili mali broj komponenata sličnih karakteristika. Najčešće korišteni detektori u GC tehnici su detektori topline i provodnosti (TCD)<sup>25</sup> i plameno-ionizacijski detektor (FID)<sup>26</sup>.

Mehanizam detektiranja plameno-ionizacijskog detektora (FID) bazira se na plamenu kisika i vodika koji prevodi uzorak u ione. Ioni sadržavaju malu vrijednost struje, koja se pojačava i šalje u podatkovni sustav. Učinkovitost ionizacije je niska, ali dovoljna za dobivanje osjetljive analize [105]. Moguća je detekcija svih organskih molekula, ali se upotrebom FID detektora

---

<sup>25</sup> Engl. *Thermal Conductivity Detector*

<sup>26</sup> Engl. *Flame Ionization Detector*

ne mogu registrirati: plemeniti plinovi, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, COS, SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>. Dakle, upotreba FID detektora je pogodna za izvedbu organskih analiza zbog osjetljivosti i stabilnosti.

TCD detektori izgrađeni su od metalnog bloka, u kojem šupljine služe za smještaj transduktora, koji mogu biti termistori ili žice. Termistori su najosjetljiviji pri niskim temperaturama i imaju ograničenu primjenu. Žice mogu biti potpomognute držačima koncentrično ili cilindrično. Tako raspoređen detektor minimizira volumen šupljina, koji je i poželjan. Radna temperatura žica ovisi o toplinskoj provodnosti plina u šupljini. Žice su pripojene Wheatstonovom mostu i proizvode napon prolaskom analita kroz ćeliju, te se mogu držati pod stalnom temperaturom pomoću konstantnog napona ili konstantne struje. Plin nosilac mora imati toplinsku provodnost, za razliku od analita koji se želi detektirati, te se iz tog razloga koriste helij ili vodik. TCD detektor registrira koncentraciju, te dobiveni pikovi ovise o protoku. Niži protok pokazuje bolju osjetljivost i primjenjuje se za veće koncentracije uzorka [106].

Često korišteni detektor u GC metodi je i detektor zahvata elektrona (ECD)<sup>27</sup>, koji je selektivan za analite koji primaju elektrone – halogene spojeve, poput pesticida. ECD detektor je ionizacijski detektor, zahtijeva upotrebu dušika kao pokretne faze i radioaktivni izvor koji uzrokuje ionizaciju dušika. U današnje vrijeme se upotrebljava nikal za pobudu molekula plina. Elektroni, dobiveni ionizacijom, proizvode velike količine struje koje se registriraju na detektoru. Granica dokazivanja ECD detektora iznosi 10-12 g/mL za analite s halogenim elementom, međutim nedostatak mu je laka kontaminacija [107]. U današnje vrijeme ECD detektori su jedni od vodećih u analizi halogenih spojeva [108].

Plameno-termoionski detektor dušika i fosfora (FTD-NPD)<sup>28</sup> je također jedan od često primjenjivanih detektora i selektivan je za organske spojeve koji sadržavaju dušik i fosfor. Mehanizam se temelji na ionizaciji analita pomoću toplinske energije. Granule određenog spoja (poput rubidijevog silikata ili cezijevih soli) iznad protoka vodika se zagrijevaju na 600-800 °C, prilikom čega dolazi do pretvorbe granula u plazmu. Granule emitiraju elektrone koji se skupljaju na anodnom kolektoru. Prolaskom komponente koja sadržava dušik ili fosfor dolazi do njihove adsorpcije na plazmi, što povećava emisiju elektrona i struje koja se mjeri

---

<sup>27</sup> Engl. *Electron Capture Detector*

<sup>28</sup> Engl. *Flame Thermionic Detector - Nitrogen Phosphorous Detector*

detektorom. Upotreba ovog detektora je pogodna za analizu alifatskih, aromatskih, cikličkih amina i *N*-nitrozamina.

Fotometrijski detektor (FPD)<sup>29</sup> se koristi za analize molekula koje sadržavaju sumpor i fosfor. Analit se spaljuje u plamenu vodika, dolazi do pobude elektrona i njihovog prelaska u pobuđeno stanje. Povratkom elektrona iz pobuđenog u osnovno stanje dolazi do emitiranja energije, odnosno emitiranja svjetlosti određene valne duljine (za fosfor  $\lambda=526$  nm, a za sumpor  $\lambda=394$  nm) koje se prevode u električni signal. Detektor se primjenjuje u analizama pesticida, amina, te zraka [109].

Kako se razvojem tehnologije, vrijeme trajanja analize smanjuje, detektori moraju zadovoljiti uvjet brzog odgovora, što vodi do razvoja i upotrebe spektrometara masa kao detektora [108]. Osim izbora kromatografske tehnike, izbor detektora može biti presudan u analizi. Teško je u potpunosti ukloniti interferencije te se na taj način ograničava osjetljivost dokazivanja. Prema dostupnim literaturnim podacima, u posljednjih nekoliko godina, spektrometrija masa je najčešće korišten detektor koji uvelike povećava mogućnost selektivnosti ciljanim praćenjem karakterističnih *m/z* vrijednosti za pojedini spoj i niske granice dokazivanja i kvantitativnosti, pogotovo kada se analizira kompleksne uzorke kao što su čajevi i sušeno bilje. Najčešća metoda za kvantitativne analize u spektrometriji masa je praćenje višestrukih reakcija (MRM)<sup>30</sup> [110] primjenom pozitivne ili negativne ionizacije [111]. Trostruki kvadripol niske rezolucije nije uvijek dovoljan da bi se rješio problem preklapanja komponenata u složenim maticama hrane, što utječe na pouzdanost rezultata. Ovo također potvrđuju i dostupni dokazi o lažno pozitivnom dokazivanju nekih analita [112-116]. Kriteriji omjera iona koji dovode do lažno negativnih rezultata su detaljnije proučavali Kaufmann i Mol [117, 118] i dokazali su da na to utječe povećanje tolerancije u tom omjeru iona u odnosu na propisanu [119].

---

<sup>29</sup> Engl. *Flame Photometric Detector*

<sup>30</sup> Engl. *Multiple Reaction Monitoring*

### 2.5.3.3. SPEKTROMETRIJA MASA

Spektrometar masa (MS)<sup>31</sup> predstavlja najmoćniji detektor u plinskoj i tekućinskoj kromatografiji za kvalitativne i kvantitativne analize. Koristi se za analizu ioniziranih molekula u vakuumu na temelju omjera mase i naboja. Osjetljiv je, selektivan, omogućuje najbolje kvalitativne informacije u usporedbi s klasičnim detektorima. Moderni instrumenti s vezanim sustavima plinske kromatografije ili tekućinske kromatografije i spektrometrije masa (GC-MS, LC-MS) su pouzdani, precizni i danas cjenovno prihvatljiviji u usporedbi sa situacijom iz prošlosti [120].

Spektrometar masa se sastoji od izvora iona u kojem se formiraju ioni, analizatora i detektora. Fragmentacija molekule i ioni nastali elektronskom ili kemijskom ionizacijom se analiziraju analizatorima masa, koji su sposobni analizirati širok raspon masa u veoma kratkom vremenu (Slika 7).



Slika 7. Shematski prikaz rada spektrometra masa

Različiti analizatori zahtijevaju različite ionizacijske izvore i detektore iona, te se mogu klasificirati po vrstama, prema ionskom izvoru i načinu razdvajanja iona na način prikazan u Tablici 4.

<sup>31</sup> Engl. *Mass spectrometry*

**Tablica 4.** Klasifikacija analizatora masa prema ionskom izvoru i načinu razdvajanja iona

Analizator masa	Ionski izvor	Način razdvajanja iona
kvadripol (Q) <sup>32</sup>	kontinuirani	električno polje i propusni filter
ionska klopka (IT) <sup>33</sup>	pulsni	napon i električno polje
vrijeme preleta (TOF) <sup>34</sup>	pulsni	električno polje
sektorski <sup>35</sup>	kontinuirani	magnetno i električno polje
Fourierove transformacije (FT) <sup>36</sup>	pulsni	frekvencija

Kvadripol je jedan od najupotrebljivanih analizatora, a sastoji se od četiri dijagonalno povezane elektrode, pri čemu jedan par elektroda ima pozitivan, a drugi negativan polaritet. Elektrode su spojene s radiofrekventnim potencijalom izmjenične struje. Ioni formirani u izvoru iona odvajaju se u kvadripolu prema njihovim omjerima mase i naboja ( $m/z$ ), te u ovisnosti o primijenjenoj struji i polju, samo ion određenog omjera mase i naboja može zadržati stabilnu putanju i proći između elektroda bez da se neutralizira, te se snima na detektoru. Ostali ioni dotiču elektrode i postaju neutralne molekule. Promatranjem pozitivnog para elektroda i uz pretpostavku da se u analizatoru nalaze kationi, u odsutnosti istosmjernog potencijala ioni teže k sredini procjepa između elektroda za vrijeme pozitivne polovice izmjeničnog ciklusa i k elektrodama za vrijeme negativnog izmjeničnog ciklusa. Ako za vrijeme negativnog izmjeničnog ciklusa ion udari u elektrodu, on se neutralizira (**Slika 8**). Kvadripolni analizator je pogodan za upotrebu u kromatografiji zbog velike brzine snimanja [121].

<sup>32</sup> Engl. *quadrupole*

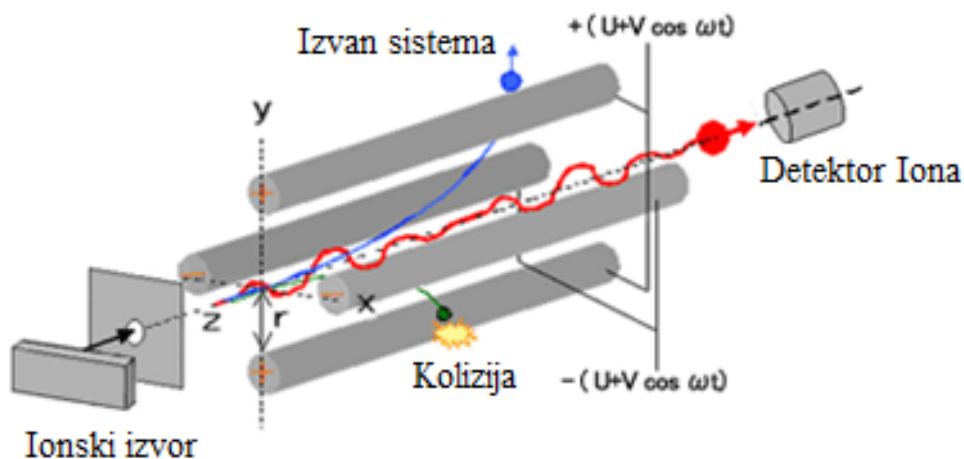
<sup>33</sup> Engl. *ion trap*

<sup>34</sup> Engl. *time-of-flight*

<sup>35</sup> Engl. *sector*

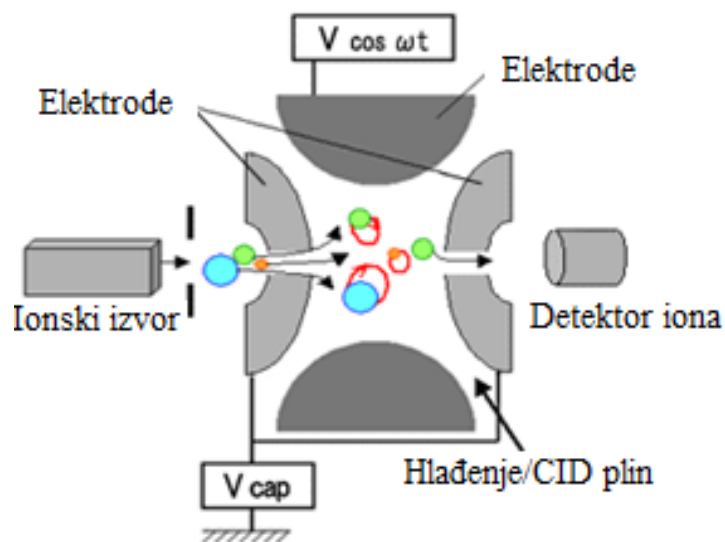
<sup>36</sup> Engl. *Fourier transformations*





**Slika 8.** Shematski prikaz kvadripola

Ionska klopka radi na sličnom principu kao i kvadripol. Sadrži elektrodu na koju se primjenjuje napon. Ioni se formiraju ili u klopki ili izvan nje, ali se onda transportiraju u nju. Separacija se postiže povećanjem napona, te se ioni izbacuju iz klopke u ovisnosti o njihovom omjeru mase i naboja (**Slika 9**) [122].



**Slika 9.** Shematski prikaz analizatora ionske klopke

Sektorski analizator se može razdijeliti u dvije vrste: s magnetnim (B) i s električnim (E) poljem, a moguća je i njihova kombinacija. Takav kombinirani analizator naziva se dvostruko fokusirajući sektorski analizator. Magnetno polje utječe na separaciju masa, a električno polje

omogućuje da ioni istih masa, a različitih kinetičkih energija dođu istovremeno do detektora. Analizator pokazuje visoku rezoluciju koja se u spektrometriji masa izražava kao sposobnost spektrometra za separaciju iona veoma sličnih vrijednosti omjera mase i naboja [120].

Vežanje sustava GC i MS provodi se na nekoliko načina. Ukoliko se koriste pakirane kolone u GC tehnici, uključuje se separator koji uklanja suvišak plina nosioca. Danas se standardno koriste kapilarne kolone za veoma brze analize. Uzorak se prenosi od kolone do izvora iona preko grijanog linijskog prijelaza. Uglavnom se mogu koristiti niski protoci pokretne faze jer pumpe MS tehnike održavaju vakuum. Najvažnija metoda za stvaranje iona u sustavu GC-MS je ionizacija elektronima. Zagrijavanjem žice, pobuđuju se elektroni, koji se akceleriraju u prostoru stvaranja iona pomoću vanjskog napona (50-70 V). Interakcija neutralnih molekula s elektronima rezultira fragmentacijom molekule i nastankom iona na način da se neutralnoj molekuli izbija elektron. Fragmentacija se odvija onoliko dugo koliko se primjenjuje vanjski napon. Odziv instrumenta je funkcija korištene energije i temperature izvora iona. Uobičajeno je snimati spektar masa pri energiji od 70 eV jer je osjetljivost dobra, fragmentacija se može jednostavno interpretirati i mogu se uspoređivati spektri pohranjeni u bazama snimani različitim instrumentima.

Osim elektronske ionizacije, zastupljena je i kemijska ionizacija (pozitivna i negativna). U tom slučaju izvor iona je ispunjen plinom reagensom (metanom, izobutanom ili amonijakom) pri tlakovima od 0,1-1 mbar, pri čemu se molekule plina ioniziraju. U kontaktu s neutralnim molekulama, dolazi do interakcije i prijenosa protona ili elektrofilne adicije. Navedene metode su ukomponirane u sve komercijalno dostupne spektrometre masa. Jedina metoda koja zadovoljava visoku osjetljivost i specifičnost za određivanje polikloriranih dibenzodioksina i polikloriranih dibenzofurana je vezani sustav GC-MS. Potrebna je izrazito visoka rezolucija instrumenta jer fragmenti pokazuju bliske vrijednosti omjera mase i naboja. Moderni GC-MS instrumenti su kompaktni, robusni, osjetljivi, selektivni, te u usporedbi s klasičnim detektorima daju više informacija o uzorku [120].

Značajniju primjenu u analizi ostataka pesticida u hrani ima tandemski spektrometrija masa (MS/MS) koja u usporedbi s jednostrukim MS-tehnikama osigurava znatno višu selektivnost, točnost i osjetljivost analize. Najčešći način rada koji se koristi u sustavu MS/MS je tzv. praćenje MRM-ova. U navedenom načinu rada obično se mjere po jedan ion-prekursor i dva iona-produkta za svaki analit, tj. dvije tranzicije. Prva tranzicija služi za kvantitativno određivanje ciljnih komponenti, dok druga omogućuje dodatnu potvrdu

identiteta te iste komponente. Što se tiče tipa analizatora masa najčešće se koriste kvadripolni uređaji, a nešto rjeđe analizatori s ionskom klopkom. Najčešće korištena metoda ionizacije je ionizacija elektronima (EI)<sup>37</sup>. Većina višekomponentnih metoda za određivanje pesticida provodi se na kapilarnim kolonama s nepolarnom nepokretnom fazom 5%-fenil-polidimetilsiloksan (npr. SH-Rxi-5, HP-5, Rtx-5, SPB-5) [107].

Među svim pesticidima za koje je MDK trenutno postavljen u Europskoj uniji (EU) u raznim poljoprivrednim proizvodima i grupama, više od 66 % pesticida je pogodno za analizu primjenom GC-MS/MS tehnike uz ionizaciju elektroraspršenjem [123]. QuEChERS metoda u kombinaciji s plinskom kromatografijom spregnutom s trostrukim kvadripolom masa (GC-EI-MS/MS) jedan je od trenutno najpoželjnijih pristupa za određivanje ostataka pesticida koji su prikladni za GC tehniku [55].

## 2.6. PROCJENA RIZIKA IZLOŽENOSTI PESTICIDIMA

Općenito, pojam rizika predstavlja funkciju opasnosti i vjerojatnosti nastanka opasnog događaja. U procjeni rizika potrošača ostacima pesticida vjerojatnost opasnog događaja povezana je s oralnom izloženosti pesticidima putem hrane. Proces procjene rizika treba osigurati znanstvenu karakterizaciju rizika na kvalitativan i kvantitativan način. Neki spoj ima potencijalni rizik utjecaja na ljudsko zdravlje ukoliko posjeduje određena opasna svojstva i ukoliko mu se izlaže na razini koja uzrokuje biološki odgovor [124].

Nakon precizne identifikacije i kvantifikacije toksičnih komponenti u okolišu uvijek se nameće pitanje procjene rizika na ljudsko zdravlje. U tu svrhu su u ovom radu izračunate akutne / kratkoročne i kronične / dugoročne vrijednosti procjene rizika na ljudsko zdravlje. [125].

---

<sup>37</sup> Engl. *Electron-Impact Ionisation*

## 2.6.1. IDENTIFIKACIJA I KVANTIFIKACIJA OPASNOSTI

Kako bi se procijenio rizik, potrebno je identificirati i opisati moguće opasnosti i procijeniti vjerojatnost i veličinu izloženosti. Uglavnom se koriste četiri koraka u procjeni rizika koje je predloženo od strane Nacionalnog vijeća za istraživanje procjene rizika na zdravlje ljudi:

- **Identifikacija opasnosti**

Ispituje može li neka tvar štetiti ljudima i ekološkim sustavima, i ako je tako, u kojim okolnostima.

- **Procjena davanja odgovora / karakterizacija opasnosti**

Predstavlja odnos između doze/koncentracije prilikom izloženosti i odgovora

- **Procjena izloženosti**

Ispituje ono što je poznato o učestalosti, vremenu i razinama kontakta s nekom tvari.

- **Karakterizacija rizika**

Istražuje koliko dobro podatci podupiru zaključke o prirodi i opsegu rizika od izlaganja pesticidima.

Da bi se odredila identifikacija i karakterizacija opasnosti kemijske tvari ili mikrobiološkog sredstva za kontrolu štetočina, provodi se niz toksikoloških studija. Kao rezultat toga, predložena je klasifikacija opasnosti i uspostavljene su toksikološke referentne vrijednosti (prihvatljivi dnevni unos ADI<sup>38</sup> i akutna referentna doza ARfD<sup>39</sup>). Za procjenu izloženosti, prehrambeni unos se procjenjuje pomoću specifičnih modela koji uzimaju u obzir potrošnju hrane i očekivane razine ostataka nekog zagađivala. Očekivane razine ostataka procjenjuju se na kontroliranim pokusima na terenu provedenim u skladu s kritičnom poljoprivrednom praksom. U određenim slučajevima, također se mogu koristiti i podatci o praćenju u procjeni izloženosti [126].

Karakterizacija rizika pesticida je kompleksnija nego u slučaju prehrambenih aditiva ili ostataka veterinarskih lijekova iz razloga što u slučaju ostataka pesticida vrijednost MDK nije zdravstveno utemeljena vrijednost. Do sada još uvijek nije na pravi način razjašnjeno u znanstvenoj literaturi problem potencijalno štetnog utjecaja na zdravlje ljudi u slučaju izloženosti različitim vrstama pesticida koji imaju različit mehanizam djelovanja [126].

---

<sup>38</sup> Engl. *Acceptable Daily Intake*

<sup>39</sup> Engl. *Acute Reference Dose*

U sigurnosnim procjenama EU za MDK za pesticide ili prijedloge za MDK, procijenjena je kronična i akutna izloženost prehrambenog potrošača na ostatke pesticida pomoću modela proračuna (PRIMo)<sup>40</sup> koji je razvila EFSA. Model se temelji na nacionalnim pokazateljima potrošnje hrane i jediničnim težinama koje osiguravaju države članice i provodi međunarodno dogovorene metodologije procjene rizika za procjenu kratkotrajne (akutne) i dugoročne (kronične) izloženosti potrošača [127].

Kao konačni rezultat, izračunata izloženost se mora usporediti s toksikološkim referentnim vrijednostima. Ako unos iznosi manje od referentnih vrijednosti, rizik se smatra prihvatljivim. Ako su referentne vrijednosti prekoračene, rizik za zdravlje potrošača smatra se neprihvatljivim budući da se potencijalni negativni učinci ne mogu isključiti. U slučajevima kada su i opasnost i izlaganje dokazano vrlo niski, rizik potrošača može se smatrati niskim ili čak zanemarivim. Međutim, valja istaknuti da razlika između "niskog rizika", "prihvatljivog rizika" ili "neprihvatljivog rizika" nije uvijek jasna, budući da na granice između tri slučaja utječe niz nesigurnosti (npr. Model izloženosti i nesigurnosti podataka). Na temelju ishoda procjene rizika, mora se donijeti odluka o upravljanju rizikom da li se aktivna tvar može izuzeti od postavljanja MRL-a, uzimajući u obzir trenutna odobrenja za spojeve [124].

Iako su u literaturi predloženi mnogi pristupi za procjenu rizika vezano uz prisutnost više štetnih kemijskih spojeva u hrani, još uvijek ne postoji jedinstven međunarodno prihvaćeni postupak za procjenu rizika u slučaju smjese različitih štetnih kemijskih spojeva (tzv. kumulativna procjena rizika). Uredba Europske unije o MDK zagađivala u hrani propisuje da odluke o MDK trebaju uzeti u obzir kumulativne učinke pesticida čim ovakve informacije postanu dostupne. Osim toga, propisi koji pokrivaju stavljanje pesticida na tržište propisuje da pesticidi ne bi smjeli imati štetne učinke - uključujući i kumulativne učinke na ljude [128]. Da bi se odredila kumulativna procjena rizika za smjese različitih tvari potrebno je grupiranje spojeva prema mehanizmima djelovanja. EFSA je razvila novi pristup grupiranju pesticida koji otvara put za provedbu kumulativne procjene rizika - sofisticirane tehnike za procjenu rizika izloženosti višestrukim ostacima pesticida. Opća metoda razvrstavanja pesticida temelji se na identificiranju spojeva koji pokazuju slična toksikološka svojstva u određenom organu ili sustavu. Kao prvi korak ova metodologija definirana je za skupinu pesticida koji djeluju toksično na štitnjaču i središnji živčani sustav [129].

---

<sup>40</sup> Engl. *Pesticide Residue Intake Model*

## 2.6.2. PROCJENA UNOSA

- Teoretski maksimalni dnevni unos (TMDU)

Teoretski maksimalni dnevni unos predstavlja analizu najgoreg scenarija potencijalnog unosa uzimajući u obzir MDK i određene vrste hrane koje se konzumiraju u velikim količinama i ovakav način izračuna pretpostavlja da je sva hrana tretirana pesticidima i sadrži ostatke pesticida u propisanoj vrijednosti MDK uz uračunate korekcije za gubitke pesticida tijekom transporta, skladištenja, prerade i priprave hrane za konzumaciju.

Kada se jedan pesticid smije koristiti za tretiranje više od jedne vrste hrane, onda se za isti pesticid prilikom izračuna TMDU neće uzimati visoki udjel za sve moguće vrste hrane u kojima se nalaze njegovi ostatci nego će se TMDU računati kao suma dvije vrste hrane s visokim unosom uvećanim za srednji unos svih drugih značajnih skupina hrane. U izračunu TMDU vrijednosti potrošnja za različite namirnice temelji se na podacima o srednjim vrijednostima za kroničnu ili dugotrajnu potrošnju i velikim potrošačima. Usporedba TMDU s ADI, bilo da se primjenjuje na kronični unos ili izloženost, će dati najgori scenarij potencijalnog rizika. Ako je TMDU manji od ADI, nema realne mogućnosti da bi ADI mogao biti premašen [126].

- Nacionalni procijenjeni dnevni unos (NPDU)

NPDU daje realnu procjenu prosjeka dugoročnog unošenja ostataka pesticida, a definira se kao suma umnožaka unosa određene vrste hrane, masenog udjela ostataka pesticida u toj vrsti hrane i korekcijskog faktora vezanog uz promjene masenog udjela ostataka pesticida u vrsti hrane koje mogu biti posljedica obrade hrane, kuhanja ili uklanjanja nejestivih dijelova.

Kritična točka za ovu analizu je odabir odgovarajuće razine ostataka pesticida koja bi preko određene vrste hrane trebala predstavljati reprezentativni udio prilikom procjene izloženosti ostacima pesticida tijekom dužeg razdoblja. Prije samog odobrenja pesticida, vrijednost koja se normalno koristi je medijan udjela ostataka pesticida koji predstavlja najvjerojatniji udio ostataka pesticida koji može zaostati u i na hrani prilikom upotrebe maksimalno dozvoljene doze pesticida u određenom vremenu sukladno zahtjevima dobre poljoprivredne prakse [126].

- Nacionalni procijenjeni unos u kratkom vremenu (NPUKV)

Unos pesticida koji je po razini blizu MRL-a može biti moguć iako se slijede upute sukladno zahtjevima dobre poljoprivredne prakse. Karakterizacija rizika za ove razine obično se obavlja pomoću usporedbe procijenjenih unosa s ARfD-om. U takvim okolnostima, karakterizacija rizika se treba temeljiti na potencijalnim kratkotrajnim unosima u usporedbi s ARfD.

Izračun za NPUKV je složen jer je jako mala vjerojatnost da će isti potrošač odabrati više od jednog proizvoda koji sadrži visoke razine ostataka istog pesticida u isto vrijeme; također, malo je vjerojatno da isti potrošač troši više od jedne jedinice iste robe i da svaka jedinica ima visoku razinu ostataka [126].

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE

#### 3.1.1. PESTICIDI

Danas je na tržištu prisutan veliki broj pesticida koji iz godine u godinu sve više raste te ih je nemoguće kompletno obraditi i obuhvatiti jednom analitičkom metodom, ali u ovom radu je odabrano njih 300 razvrstanih u 5 glavnih skupina. Kriterij za odabir je bio pokriti što veći broj pesticida, ovisno o dostupnosti mješavina standardnih otopina kao i uključiti pojedinačne pesticide koji su važni s obzirom na pojavljivanje na tržištu čajeva, a eventualno nisu pokriveni unutar mješavine komercijalno dostupnih standarda pesticida. Glavne obuhvaćene skupine pesticida su: organofosforni pesticidi, organoklorni pesticidi, karbamati, piretroidi, neonikotinoidi.

Za razvoj i optimizaciju višekomponentne metode za određivanje pesticida u čajevima korišteni su referentni standardi pesticida bilo kao standardi pojedinačnih pesticida bilo u obliku njihovih mješavina. Sve referentne tvari su navedene u **Tablici 5** zajedno sa vrijednostima čistoće navedene u pojedinačnim certifikatima.



**Tablica 5.** Referentne tvari korištene za razvoj višekomponentne metode

<b>Pesticidi</b>	<b>Čistoća / %</b>	<b>Tip standarda</b>	<b>Proizvođač</b>
<b>203 komponente pesticida</b>	97-100	GC Multiresidue Pesticide Kit	Restek Corporation (Bellefonte, Pennsylvania, Amerika)
<b>204 komponente pesticida</b>	97-100	LC Multiresidue Pesticide Kit	Restek Corporation (Bellefonte, Pennsylvania, Amerika)
<b>Diklobenil</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>DCBP</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Napropamid</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Nikotin</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Propizamid</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Protiofos</b>	97	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Piraklofos</b>	98	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Pirazofos</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Piretrin I</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Piridaben</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Piridapention</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Pirimetanil</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Piriproksifen</b>	99	Pojedinačni	AccuStandard (New Haven, SAD)
<b>Kuinalfos</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Kvinoklamin</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Kvinoksifen</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Kintozen</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Kvizalofop-etil</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Resmetrin-1</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Resmetrin-2</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Simazin</b>	98	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Sulfotep</b>	96	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Sulprofos</b>	96	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>tau-Fluvalinat-1</b>	92	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>tau-Fluvalinat-2</b>	92	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Tebukonazol</b>	99	Pojedinačni	ChemService (West Chester, SAD)
<b>Tebufenpirad</b>	99	Pojedinačni	SigmaAldrich (St. Louis, Missouri, SAD)
<b>Terbufos</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Terbutilazin</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Tolklofos-metil</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Tolifluanid</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>trans-Klordan</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>trans-Nonaklor</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Triadimefon</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Triadimenol-1</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Triadimenol-2</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Trialat</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Triazofos</b>	97	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Tribufos</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Triciklazol</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Trifloksistrobin</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Triflumizol</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Trifluralina</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)
<b>Zoksamid</b>	99	Pojedinačni	CPAchem (Stara Zagora, Bugarska)

### 3.1.2. KEMIKALIJE

Za razvoj i optimizaciju višekomponentne metode za određivanje pesticida u čajevima korištene su kemikalije i plinovi:

- Acetonitril, GC kvaliteta, J.T.Baker (New Jersey, SAD)
- Voda, LC-MS kvaliteta, J.T.Baker (New Jersey, SAD)
- Heksan, GC kvalitete, J.T.Baker (New Jersey, SAD)
- Helij 6.0 > 99,9999 %, Messer (Bad Soden am Taunus, Njemačka)
- Argon 5.0 > 99,999 %, Messer (Bad Soden am Taunus, Njemačka)

### 3.1.3. SOLI ZA PRIPREMU UZORAKA

- Q-sep QuEChERS ekstrakcijski paket soli (prikladan za EN 15662), Restek Corporation (Bellefonte, Pennsylvania, SAD)  
Sol sadrži magnezijev sulfat ( $MgSO_4$ ), natrijev klorid ( $NaCl$ ), di-natrijev hidrogencitrat seskvihidrat (TSCD) i tri-natrijev citrat dihidrat (DHS)
- Smjesa soli sadrži magnezijev sulfat ( $MgSO_4$ ), primarni i sekundarni amin (PSA) i grafitni crni ugljen (GCB): Q-sep Q372 za pročišćavanje ekstrakata s velikim sadržajem karotinoida i/ili klorofila, Restek Corporation (Bellefonte, Pennsylvania, SAD)
- Pojedinačne soli:  $MgSO_4$ , PSA i GCB, VWR (Pennsylvania, SAD)
- Smjesa soli:  $MgSO_4$ , PSA i GCB, Supelco (Darmstadt, Njemačka)

### 3.1.4. KROMATOGRAFSKE KOLONE

Za razvoj metode korištene su četiri kapilarne kolone za razdvajanje, dokazivanje i kvantitativno određivanje ciljnih spojeva:

- Rxi-5Sil MS kapilarna kolona (0,25 mm unutarnjeg promjera x 30 m dužine i debljine sloja od 0,25  $\mu m$ ) (Restek, Bellefonte, PA, SAD)

- Rxi-5SilMS (0,25 mm x 30 m x 0,25  $\mu$ m) s predkolonom (0,25 mm x 5 m) (Restek, Bellefonte, PA, SAD)
- InertCap-5 (0,25 mm x 30 m x 0,25  $\mu$ m) (GL Sciences, Tokyo, Japan)
- Rxi-5MS kapilarna kolona (0,25 mm x 30 m x 0,25  $\mu$ m) (Restek, Bellefonte, PA, SAD)

### 3.1.5. UMETCI ZA INJEKTORSKU JEDINICU

Za razvoj metode korištene su tri različite injezione jedinice i različiti umetci:

- Split/splitless injezione jedinica s 3 vrste umetaka:
  - tzv. „SKY“ umetak, Restek Corporation (Bellefonte, Pennsylvania, SAD)
  - umetak za fokusiranje analita; tzv. „Focus Liner“, Trajan (Melbourne, Australia)
  - umetak s jednostrukim suženjem i pakiranom vunicom; tzv. „Gooseneck Inlet Liner“, Trajan (Melbourne, Australia)
- Kombinirani injezione za direktno injezione na kolonu (OCI)/ temperaturno programabilni injezione (PTV) sa standardnim PTV umetkom; kvarcni PTV umetak; Shimadzu Corporation (Kyoto, Japan)
- Višefunkcionalni injezione za injezione velikih volumena (LVI) sa standardnim LVI umetkom uz ventanje otapala i temperaturni program, tzv. „Fritted Liner packed with Chromosorb W“, GL Sciences Inc. (Tokyo, Japan)

### 3.1.6. OSTALI LABORATORIJSKI PRIBOR

U svim eksperimentima upotrijebljeno je stakleno laboratorijsko posuđe; najčešće odmjerne tikvice, koje su nakon pranja isprane u čistoj vodi te dodatno acetonom. Za standardne otopine kao i pripremljeni uzorak za mjerenja korištene su certificirane staklene bočice kako bi se dodatno uklonila mogućnost zagađenja ili postojanja ostataka nekih od ciljanih analita u posudicama. Za pripremu standardnih radnih i kalibracijskih otopina pesticida korištene su staklene šprice od 0,5  $\mu$ L i 10  $\mu$ L te mikropipete proizvođača Eppendorf

(Hamburg, Njemačka) i Hirschmann (Baden-Württemberg, Njemačka) sljedećih volumena: 2  $\mu\text{L}$  do 20  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$  do 100  $\mu\text{L}$ , 100  $\mu\text{L}$  do 1000  $\mu\text{L}$  i 1 mL do 10 mL.

## 3.2. INSTRUMENTI

Tijekom eksperimentalnog dijela ovog rada uz plinski kromatograf vezan sa spektrometrom masa kao glavni instrument korišten je čitav niz sitne laboratorijske opreme koja je omogućila usitnjavanje, homogenizaciju i vaganje uzoraka čaja tijekom postupka pripreme uzoraka poput vaga (tehničkih i analitičkih), laboratorijskog mlina, blendera, centrifugi, ultrazvučne kupelji te mjerača udjela vode.

### 3.2.1. UREĐAJ ZA PLINSKU KROMATOGRAFIJU VEZANU SA SPEKTROMETROM MASA

Za određivanje odabranih pesticida korišten je plinski kromatograf Shimadzu GC-2010Plus povezan sa spektrometrom masa Shimadzu GCMS-TQ8050 i standardnom injektorskom jedinicom za djelomično unošenje uzorka Shimadzu SPL-2010Plus (**Slika 10**). Kromatograf je bio opremljen s automatskim injektorom i automatskim dodavačem uzorka, Shimadzu AOC-20i+s. Uz standardnu injektorsku jedinicu na uređaj su instalirane i dodatne dvije injektorske jedinice u svrhu određivanja najpogodnije jedinice za višekomponentnu analizu pesticida. Dodatne injektorske jedinice su:

- Višefunkcionalni injektor; Optic-4, GL Sciences B.V. (Eindhoven, Nizozemska)
- "On-column"/Programabilno temperaturni injektor; OCI/PTV-2010Plus, Shimadzu Corporation (Kyoto, Japan)



**Slika 10.** Shimadzu GC-2010Plus i GCMS-TQ8050

Instrument je kontroliran programskom podrškom Shimadzu GCMSsolution te je s obzirom na veliki broj analita i veliki broj realnih uzoraka korišten dodatni programski paket koji omogućava jednostavniju statističku obradu podataka velikog broja analita i mjerenja, Shimadzu Insight programski paket.

### **3.3. METODA RADA**

#### **3.3.1. STANDARDNE OTOPINE PESTICIDA**

Temeljne otopine ciljanih pesticida pripremaju se u koncentraciji 100 µg/mL otapanjem u acetonitrilu i pohranjuju se u zamrzivaču na -20 °C. Iz temeljnih otopina pripravljene su radne otopine 1 µg/mL i 100 ng/mL smjese svih analita koje se koriste za umjeravanje i one se također pohranjuju u zamrzivaču na -20 °C. Kao otapalo za pripremu radnih otopina korišten je acetonitril.

Standardne otopine pesticida pripravljaju se odgovarajućim razrjeđenjem radnih otopina koncentracija 1 µg/mL i 100 ng/mL pri čemu se dobiju otopine koncentracija 2 ng/mL, 5 ng/mL, 10 ng/mL, 20 ng/mL i 50 ng/mL. Takve otopine služe za izradu umjernih krivulja u otapalu (acetonitril) i umjernih krivulja u matici uzorka te za kontrolu kvalitete analitičkog procesa (provjeru ispravnosti umjernih krivulja). U odmjernu tikvicu od 1 mL ulije se malo

ekstrakta čiste matice trputca te se otpipetira 20  $\mu\text{L}$  i 50  $\mu\text{L}$  temeljne otopine koncentracije 100 ng/mL, odnosno 10, 20 i 50  $\mu\text{L}$  temeljne otopine koncentracije 1  $\mu\text{g/mL}$  i tikvica se nadopuni ekstraktom čiste matice trputca.

### 3.3.2. RAZVOJ KROMATOGRAFSKE METODE

Danas su dostupni mnogi znanstveni radovi, aplikacije i ostala dokumentacija koja u svom sadržaju opisuje analitičku metodu za određivanje pesticida. S obzirom da je MS/MS tehnika specifična, uvijek je bolje optimizirati sve parametre analitičke metode direktno na instrumentu na kojem se provode analize kako bi se prilagodila metoda prema svim zahtjevima analitičara i dobili što bolji rezultati za osjetljivost, selektivnost i robusnost. Analitičar može postići puno bolje karakteristike instrumenta s prilagođenim pristupom ovisno o matici uzorka i ciljanim analitima, jer su instrumenti dostupni na tržištu slični, ali ne i isti. Individualiziranim i optimizacijskim pristupom među tim malim razlikama u karakteristikama samog instrumenta mogu se dobiti značajno bolji rezultati.

Identifikacija pesticida GC-MS/MS metodom u uzorcima radi se usporedbom vremena zadržavanja tvari iz ekstrakta uzorka za koju se smatra da je pesticid, s vremenom zadržavanja pesticida iz umjerne otopine (u matici uzorka), te usporedbom relativnih intenziteta dijagnostičkih ionskih parova prekursor/produkt (MRM tranzicije) za tvar iz ekstrakta uzorka, s istim parametrima za pesticid iz umjerne otopine (u matici uzorka). Vrijeme zadržavanja i relativni intenziteti dijagnostičkih ionskih parova/tranzicija prekursor/produkt određuju se pomoću programske podrške instrumenta provođenjem postupka automatske i/ili ručne integracije kromatografske krivulje u odgovarajućem kromatogramu.

Za razdvajanje, dokazivanje i kvantitativno određivanje ciljnih spojeva upotrijebljen je vezani sustav plinska kromatografija spregnuta s trostrukim spektrometrom masa.

Prvi korak optimizacije metode je bio odabir najoptimalnije injektorske jedinice i uvjeta u injektoru s obzirom da je to ključan dio koji može dovesti do lošije osjetljivosti, ponovljivosti i potencijalnog zagađenja početnog dijela kolone.

Za testiranje su korištene sljedeće injektorske jedinice:

-*Split/splitless injektorska jedinica* s 3 vrste inserata:

-tzv. „SKY“ umetak (pri tri različite temperature od 170 °C, 200 °C i 250 °C; za cijelo vrijeme trajanja analize)

-umetak za fokusiranje analita (pri konstantnoj temperauro od 250 °C)

- umetak s jednostrukim suženjem i pakiranom vunicom (pri konstantnoj temperauri od 250 °C)

-Kombinirani injektor za direktno injektiranje na kolonu (OCI)/ temperaturno programabilni injektor (PTV) sa standardnim PTV umetkom s dva temperaturna programa:

-60 °C - 10 °C/min – 250 °C

-60 °C - 50 °C/min – 250 °C

-Višefunkcionalni injektor za injektiranje velikih volumena (LVI) sa standardnim LVI umetkom uz ventanje otapala i temperaturni program

-60 °C - 800 °C/min – 250 °C

Za daljnji razvoj metode su upotrijebljavane četiri kapilarne kolone za razdvajanje, dokazivanje i kvantitativno određivanje ciljnih spojeva:

- Rxi-5Sil MS kapilarnoj koloni (0,25 mm unutarnjeg promjera x 30 m dužine i debljine sloja od 0,25 µm) (Restek, Bellefonte, PA, SAD)
- Rxi-5SilMS (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) s predkolonom (0,25 mm x 5 m) (Restek, Bellefonte, PA, SAD)
- InertCap-5 (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) (GL Sciences, Tokyo, Japan)
- Rxi-5MS kapilarnoj koloni (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) (Restek, Bellefonte, PA, SAD)

### **3.3.3. RAZVOJ EKSTRAKCIJSKOG POSTUPKA**

U slučaju ovog istraživanja bilo je potrebno odabrati metodu pripreme uzoraka koja je brza, jednostavna, povoljna, efikasna i primjenjiva za veliki broj uzoraka na dnevnoj razini te je s obzirom na navedene zahtjeve prvi izbor bio QuEChERS metoda pored velikog broja drugih metoda za ekstrakciju pesticida iz čvrstih uzoraka.

Jedini nedostatak QuEChERS metode je to što je koncentracija u konačnom ekstraktu manja nego u slučaju tradicionalnih ekstrakcijskih tehnika i upravo je ovo bio izazov za

eksperimentalni dio u kojem je naglasak stavljen na što bolju optimizaciju GC-MS/MS parametara kako bi osjetljivost metode bila zadovoljavajuća.

Obrada laboratorijskog uzorka (da bi se dobio analitički uzorak) provedena je sukladno normi HRN EN 15662 iz 2008. godine. S obzirom da se radi o uzorcima tipa C, isti se po potrebi usitnjuju škarama, a potom melju i homogeniziraju u laboratorijskom mlinu. Tip C – predstavlja uzorke sušenog bilja, čajeva, začina i sl. (udio vode tipično 10 %). Ukoliko se radi o uzorcima tipa C, takvima se prije acetonitrila dodaje određena količina vode. Za ekstrakciju pesticida iz uzoraka čajeva upotrijebljena je modificirana QuEChERS metoda. Izvorna QuEChERS metoda je dizajnirana za uzorke s više od 75 % vode. Uzorci čaja koji se smatraju suhim uzorcima s udjelom vode manjim od 25 % i visokim sadržajem organskih kiselina, masnih kiselina, pigmentata, kofeina i šećera nisu pogodni za izvornu QuEChERS metodu te je upotrijebljena izmijenjena. Uzorci se ekstrahiraju na temelju QuEChERS pristupa temeljenog u dva koraka: ekstrakcija i pročišćavanje uzorka.

Uzorci trputca su korišteni pri razvoju ekstrakcijskog postupka, a postupak je primijenjen i za 134 različite sorte čaja i biljnih infuzija.

### **3.3.3.1 EKSTRAKCIJA**

Uzorak čaja ili biljne infuzije se najprije homogenizira te se od te homogene mase, kao ispitni obrok, izdvoji i odvaže 2 g s kojim se kreće u postupak ekstrakcije.

- 2 g homogeniziranog uzorka se razrijedi s 10 mL vode za matričnu hidrataciju (mučka se jednu minutu).
- Doda se 10 mL acetonitrila te se uzorak stavi u polipropilensku posudu i miješa 5 min pomoću mehaničke miješalice.
- Nakon toga se dodaje smjesa soli: 4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g TSCD (trinatrijev citrat dihidrat) i 0,5 g DHS (natrij hidrogen citrat 6-hidrata) i odmah se mučka rukom jednu minutu, kako bi se spriječilo aglomeriranje soli. Dodatno se ekstrakcijski uzorak protrese upotrebom mehaničke tresilice i potom odradi centrifugiranje (pet minuta na 4000 RPM-a). Dekantiranjem ekstrakta dobije se acetonitrilna faza.



### 3.3.3.2. PROČIŠĆAVANJE UZORKA

Postupak pročišćavanja:

- Prebaci se 6 mL supernatanta, odnosno acetonitrilne faze (u slučaju uzoraka s vrlo malim udjelom vode, ukupni volumen acetonitrilne faze može biti manji od 6 mL, te se u tom slučaju prebaci cjelokupni volumen supernatanta) u 15 mL epruvetu za centrifugiranje u kojoj se nalazi prethodno izvagana smjesa tvari za pročišćavanje ekstrakta uzorka.
- S obzirom da ekstrakt uzorka sadrži koekstrahirane karotinoide klorofila (kao npr. začini i čajevi, ekstrakt špinata, matovilca, rukole, sušeno bilje i sl.) koriste se smjese tvari PSA sorbensa, te prethodno pripremljena smjesa GCB sorbensa i magnezijevog sulfata.

S obzirom da iskoristivost postupka pripreme uzoraka utječe na točnost određivanja pesticida, u ovome radu ispitana su tri različita načina pročišćavanja uzoraka pomoću spomenutih soli. Testirana su tri različita proizvođača soli, a te soli su odabrane zbog različite količine PSA i GCB sadržaja:

-sol broj 1 sadrži smjesu soli; 900 mg MgSO<sub>4</sub>, 150 mg PSA i 15 mg GCB, VWR (Radnor, Pennsylvania, SAD)

-sol broj 2 sadrži smjesu soli; 900 mg MgSO<sub>4</sub>, 150 mg PSA i 45 mg GCB, Restek (Bellefonte, PA, SAD) i

-sol broj 3 koja predstavlja ručnu mješavinu adsorbensa i soli u količinama: 900 mg MgSO<sub>4</sub>, 300 mg PSA i 150 mg GCB, Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, SAD).

### 3.3.4. DETEKCIJA I KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE PESTICIDA

Za ionizaciju ciljnih spojeva pri detekciji spektrometrom masa upotrijebljena je ionizacija snopom elektrona pri 70 eV. Određivanje ciljnih pesticida provedeno je praćenjem odabranih prijelaza. Za svaki spoj odabran je jedan glavni prijelaz (najvećeg intenziteta) za kvantitativno određivanje i dva potvrdna prijelaza za kvalitativnu potvrdu rezultata. Identifikacija pesticida u uzorcima vrši se usporedbom vremena zadržavanja tvari iz ekstrakta uzorka za koju se smatra da je pesticid, s vremenom zadržavanja pesticida iz umjerne otopine

(u matici uzorka), te usporedbom relativnih intenziteta dijagnostičkih ionskih prijelaza za tvar iz ekstrakta uzorka, s istim parametrima za pesticid iz umjerne otopine (u matici uzorka). Vremena zadržavanja i relativni intenziteti dijagnostičkih ionskih parova određuju se pomoću programske podrške instrumenta GC-MS/MS-a.

Koncentracija pesticida u ekstraktu uzorka u ng/mL određuje se preko površine kromatografske krivulje iz kromatograma principijelno pomoću odgovarajućih umjernih krivulja prilagođenih matici uzorka. Površina kromatografske krivulje izračunava se pomoću programske podrške instrumenta GC-MS/MS-u, prethodnom integracijom krivulje.

Za pesticide koji postoje kao izomeri, kromatografski odziv se može sastojati od dva ili više kromatografskih krivulja. Pojedine izomere za koje su u certifikatu standarda pesticida koncentracije iskazane pojedinačno, tada se za određivanje količine svakog pojedinačnog izomera koristi klasičan već opisan postupak. Ukoliko je pak koncentracija u certifikatu standarda analita iskazana za sve izomere zajedno, tada se površine kromatografskih krivulja svih pojedinačnih izomera zbrajaju, kako pri samoj analizi tako i prilikom izrade umjernih krivulja za te pesticide.

Koncentracija pesticida u ekstraktu uzorka u jedinici ng/mL određuje se preko odgovarajućih umjernih krivulja. Kako bi se iz koncentracije pesticida u ekstraktu uzorka dobio maseni udio pesticida u uzorku u mjernoj jedinici  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , dobivena koncentracija u ekstraktu uzorka mora se korigirati ovisno o tipu uzorka, odnosno pomnožiti s određenim korekcijskim faktorom koji u ovom slučaju za čajeve iznosi 5.

### **3.4. VALIDACIJA METODE**

Optimizirana metoda validirana je kako bi se provjerila njena primjenjivost za rutinske analize uzoraka čajeva i kako bi se osigurala pouzdanost rezultata. Validacija metode temelji se na smjernicama Europske unije SANTE/11813/2017 [130]. Selektivnost metode je procijenjena injektiranjem uzoraka bez pesticida te je na temelju odsutnosti signala s omjerom signala i šuma većom od vrijednosti 3 u vremenima zadržavanja ciljnih spojeva dokazano da je metoda bez interferencija. Identifikacija je provedena usporedbom omjera dviju kromatografskih krivulja (od kvantifikacijskog i identifikacijskog prijelaza) od nacijepljenih uzoraka umjernim standardima. Umjerne krivulje u matici za svaki spoj izrađene su nacijepljivanjem testiranog praznog uzorka. Odabrano je pet razina koncentracija i kriteriji za

odabir razina analitičke krivulje bili su omjeri signala i šuma za svaku kromatografsku krivulju, kao i rezultati iskorištenja. Odabrane koncentracije za umjeravanje u matici su: 2, 5, 10, 20 i 50 ng/mL. Granice kvantitativnosti i dokazivanja su određene na temelju omjera signala i šuma.

Iskorištenja za sve analize, kao i preciznost unutar jednog dana i u razmaku od nekoliko dana provedeni su kako bi se utvrdila točnost i preciznost metode. Kako bi se izbjegle kvantitativne pogreške, za izračunavanje iskorištenja analita korišten je postupak umjeravanja u matici. Selektivnost metode procijenjena je na osnovi prisutnosti specifičnih iona prijelaza (kvantifikacijski ion i dva prijelaza za kvalitativnu potvrdu) te su također i promatrane vrijednosti omjera iona koji odgovaraju onima standarda.

Vjerodostojnost metode procijenjena je na osnovu dobivenih iskorištenja primjenom čistih matica čaja (bez pesticida) u koje je dodana standardna smjesa 300 pesticida koncentracije 10 ng/mL i injektiranjem u pet pojedinačno pripremljenih uzoraka. Po završetku provedenog postupka određene su pronađene koncentracije u uzorcima čaja koje su uspoređene s koncentracijama dodanim u uzorak, te su izračunate iskoristivosti za svaki ispitivani pesticid i preciznost, odnosno relativna standardna odstupanja (% RSD)<sup>41</sup> unutar dana i unutar tjedan dana za 10 µg/kg.

Preciznost unutar jednog dana i unutar tjedan dana ispitana je na temelju 5 injektiranja jednog pripremljenog uzorka. Prema zahtjevima dokumenta SANTE, iskorištenje se smatra prihvatljivim ako je između 70-120 % i RSD vrijednost unutar ±20 %.

---

<sup>41</sup> Engl. *Relative Standard Deviation*

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

### **4.1. RAZVOJ METODE**

U okviru ovog istraživanja za određivanje pesticida u ekstraktima čajeva proveden je izbor analita i najpogodnije matice, optimizirani su instrumentalni parametri te je prilagođena priprema uzoraka za matice čaja i biljnih infuzija.

Testirane su 3 različite injektorske jedinice s pet različitih injektorskih umetaka i 4 tipa kapilarnih kromatografskih kolona. Veliki naglasak prilikom istraživanja stavljen je na injektorsku jedinicu s obzirom da se radi o kompleksnoj matici koje još uvijek nisu dovoljno istražene ovom tehnikom te je i broj analita izrazito velik za samo jednu metodu. Sve testirane kolone su sa selektivnom fazom 5 %-difenil-dimetilpolisiloksan na čijoj primjeni i počiva većina višekomponentnih kromatografskih metoda posebice za određivanje ostataka pesticida. Prilikom rada s raznim dobavljačima kapilarnih kolona ustanovljeno je da postoje osjetne razlike ovisno o kvaliteti punjenja i načinu pakiranja koje pojedini proizvođači koriste u proizvodnji. S obzirom da se u ovom eksperimentalnom radu stavlja naglasak na fino optimiziranje parametara metode onda su odrađena i testiranja raznih dobavljača. Nakon odabira prikladnih parametara analitičke metode, testirane su i razne kombinacije soli u postupku pročišćavanja uzorka. Sve optimizacije su rađene u svrhu postizanja što nižih granica dokazivanja metode kako bi se finalni volumen injektiranja za ciljano umjerno područje smanjio ispod 1  $\mu$ L.

#### **4.1.1. IZBOR ANALITA I MATICE**

Broj pesticida koji se smiju koristiti za tretiranje hrane u stalnom je porastu što dovodi do sve veće potrebe za razvojem što bržih metoda koje će omogućiti određivanje što većeg broja analita. Kod izbora analita za ovo istraživanje uzeti su u obzir višekomponentni standardi dostupni na tržištu s obzirom da je cilj bio razviti višekomponentnu metodu, a priprema pojedinačnih standarada bila bi izuzetno dugotrajna za ovako veliki broj analita.

Dodatno su uključeni pojedinačni referentni materijali za analite za koje se ustanovilo da su se posljednjih godina dokazali u uzorcima čajeva, a koji nisu uključeni u višekomponentne komercijalne mješavine referentnog materijala.

S obzirom da se metoda kvantifikacije radi umjeravanjem u matici, bitno je bilo pronaći dobar primjerak za reprezentativnu maticu uzorka. Odabir matice uzorka temeljio se na mjerenju dostupnih mješavina čajeva i pojedinačnih vrsta čaja. Odzivi pesticida u matici trputca pokazali su nezamjetnu razliku u odnosu na odzive pesticida cijepljene u mješavinu čaja (mješavina raznih vrsta čaja i raznih dijelova biljke). S obzirom na to i na veću dostupnost trputca potrebnu za finalnu metodu odabran je trputac kao čista matica. Provjera selektivnosti za čistu maticu provjerena je na temelju mjerenja čiste matice koja na vremenima zadržavanja nije pokazivala kromatografske krivulje s omjerom signala i šuma većim od 3. (**Prilog I.** Kromatogram i odzivi analiza u čistoj matici)

## 4.1.2. OPTIMIZACIJA INSTRUMENTALNIH PARAMETARA

### 4.1.2.1. MS/MS PARAMETRI

Optimizirani su parametri MS/MS detektora (ciljani prijelazi za sve analite, kolizijske energije za sve prijelaze, vrijeme zadržavanja u detektoru masa<sup>42</sup>, temperatura ionskog izvora i sučelja) kako bi se dobili najbolji intenziteti za sve mjerene analite, ali da se ujedno i zadrže optimalni parametri za sve pesticide. Temperature u rasponu od 250 °C do 320 °C na ionskom izvoru i sučelju nisu pokazali znatne razlike u odzivima pesticida te su postavljene finalne temperature: ionski izvor: 280 °C; sučelje: 300 °C.

Najintenzivniji prijelazi s pripadajućom kolizijskom energijom odabrani su za kvantifikacijsku analizu dok su dodatna dva referentna prijelaza odabrana kao potvrdni prijelazi ciljanog analita i sve vrijednosti su dane u **Tablici 6** zajedno s vremenima zadržavanja za sve pesticide.

---

<sup>42</sup> Engl. *Dwell time*

**Tablica 6.** Specifični MRM prijelazi, kolizijske energije i vremena zadržavanja za sve pesticide

Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
<b>(E)-Klorfenvinfos</b>	14,119	252,10>162,10	10	230,00>137,10	20	230,00>111,10	22
<b>(Z)-Klorfenvinfos</b>	14,317	323,00>267,00	16	284,90>93,00	24	264,90>219,90	22
<b>1-Kloronaftalen</b>	7,269	188,20>173,20	4	188,20>72,00	4	162,10>101,00	4
<b>2,4'-DDD</b>	15,535	276,90>241,00	8	168,10>109,00	14	168,10>45,00	22
<b>2,4'-DDE</b>	14,783	246,00>176,00	30	366,90>254,90	22	249,20>217,10	6
<b>2-Fenilfenol</b>	8,746	170,10>141,10	24	170,10>115,10	28	170,10>155,10	14
<b>3-Hidroksikarbofuran</b>	8,07	180,10>137,00	10	180,10>162,10	6	180,10>151,10	8
<b>4,4'-DDD</b>	16,207	235,00>165,00	24	235,00>199,00	14	267,10>168,10	20
<b>4,4'-DDE</b>	15,408	258,00>202,00	4	149,10>79,10	14	241,20>111,00	24
<b>4,4'-DDT</b>	16,241	324,90>268,90	14	313,90>285,90	8	313,90>193,90	28
<b>4,4'-DDT</b>	16,911	235,00>165,00	24	235,00>199,00	14	267,10>168,10	20
<b>Acetoklor</b>	12,507	285,90>93,00	22	223,10>147,10	10	223,10>174,10	8
<b>Akrinatriin-1</b>	18,765	289,10>93,00	14	248,10>157,10	26	248,10>206,10	18
<b>Akrinatriin-2</b>	18,977	289,10>93,00	14	248,10>157,10	26	248,10>206,10	18
<b>Alaklor</b>	12,69	188,10>160,10	10	304,10>162,10	8	214,00>104,00	16
<b>Aldrin</b>	13,507	267,10>225,10	8	257,00>119,00	18	257,00>146,00	18
<b>alfa-Endosulfan</b>	14,992	372,80>336,80	10	210,90>96,00	14	241,20>184,10	12
<b>alfa-HCH</b>	10,689	218,90>182,90	10	218,90>144,90	12	218,90>109,00	14
<b>Alidoklor</b>	6,311	138,10>96,00	6	138,10>110,10	6	138,10>81,00	8
<b>Ametrin</b>	12,838	227,10>170,10	14	231,00>128,90	26	231,00>202,90	8
<b>Amitraz</b>	18,773	197,00>161,00	8	145,00>58,00	14	149,10>70,00	18
<b>Antrakinon</b>	13,536	262,90>193,00	28	262,90>203,00	26	238,10>77,00	24
<b>Atrazin</b>	11,205	215,10>58,00	14	215,10>200,10	6	201,10>138,10	12
<b>Azinfos-etil</b>	19,127	160,10>132,10	6	330,90>186,00	20	330,90>216,00	8
<b>Azinfos-metil</b>	18,532	160,10>132,10	6	330,90>186,00	20	330,90>216,00	8
<b>Azoksistrobin</b>	22,323	344,10>183,10	24	235,00>199,00	14	145,00>71,00	6
<b>Benalaksil</b>	16,651	148,10>105,10	16	323,00>295,00	6	291,10>81,00	24
<b>Bendiokarb</b>	10,367	166,10>151,10	10	166,10>126,10	20	166,10>108,10	26
<b>Benfluralin</b>	10,335	292,10>264,00	8	306,10>206,10	14	213,10>154,10	8
<b>Benfurakarb</b>	19,014	353,10>190,10	12	189,00>135,00	18	386,80>253,00	32
<b>Beta-Endosulfan</b>	16,119	338,90>160,00	18	250,00>215,00	6	173,10>145,00	6
<b>beta-HCH</b>	11,216	218,90>182,90	6	218,90>144,90	6	218,90>109,00	8
<b>Bifenazat</b>	17,93	227,10>169,10	24	235,00>199,00	14	210,90>183,00	6
<b>Bifenil</b>	7,339	154,10>128,10	22	154,10>115,10	24	154,10>102,10	28
<b>Bifenoks</b>	18,151	340,90>309,90	10	244,10>243,10	10	340,90>188,90	10

Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
Bifentrin	17,809	181,10>166,10	12	189,00>135,00	18	386,80>253,00	32
Bioaletrin	14,393	136,10>93,10	14	263,00>136,00	8	263,00>246,00	6
Bitertanol-1	19,538	170,10>141,10	22	303,00>173,00	10	157,10>102,00	24
Bitertanol-2	19,662	170,10>141,00	22	303,00>173,00	10	157,10>102,00	24
Boskalid	20,528	181,10>152,10	22	181,10>127,10	22	181,10>77,00	24
Bromacil	13,271	223,90>123,10	8	257,00>119,00	18	257,00>146,00	18
Bromofos	13,892	330,90>315,90	14	198,10>110,10	10	223,10>174,10	8
Bromofos-etil	14,693	358,90>302,90	16	284,90>93,00	24	284,90>239,90	26
Bromopropilat	17,857	164,10>107,10	14	336,00>204,00	28	336,00>164,00	24
Bromukonazol -2	18,167	160,20>145,10	8	145,00>58,00	14	149,10>70,00	18
Bromukonazol-1	17,745	294,90>172,90	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Bupirimat	15,553	273,10>193,10	8	305,10>290,10	12	305,10>125,00	28
Buprofezin	15,561	206,10>116,10	6	241,20>170,10	14	204,90>132,00	24
Butafenacil	19,915	331,00>180,00	14	136,10>77,10	26	136,10>121,10	10
Captan	14,468	201,10>174,10	16	284,90>93,00	24	264,90>219,90	22
Ciflutrin-1	20,139	198,10>129,10	10	283,00>255,00	12	352,80>316,90	10
Ciflutrin-2	20,24	226,10>206,10	14	226,10>199,10	6	226,10>151,10	28
Ciflutrin-3	20,298	226,10>206,10	14	226,10>199,10	6	226,10>151,10	28
Ciflutrin-4	20,347	226,10>206,10	14	226,10>199,10	6	226,10>151,10	28
Cihalotrin-1	18,625	136,10>78,00	20	167,10>128,10	26	167,10>141,10	22
Cihalotrin-2	18,796	293,10>162,10	8	145,00>58,00	14	149,10>70,00	18
Cipermetrin-1	20,465	342,10>140,10	14	238,00>91,10	28	238,00>110,10	26
Cipermetrin-2	20,57	181,10>152,10	22	181,10>127,10	22	181,10>77,00	24
Cipermetrin-3	20,619	199,10>157,10	10	283,00>255,00	12	283,00>68,00	24
Cipermetrin-4	20,668	181,10>152,10	22	181,10>127,10	22	181,10>77,00	24
Ciprodinil	14,138	224,10>208,10	16	284,90>93,00	24	224,10>131,10	22
Ciprokonazol-1	15,797	222,10>125,10	24	222,10>82,00	12	222,10>153,10	12
Ciprokonazol-2	15,823	222,10>125,10	24	222,10>82,00	12	222,10>153,10	12
cis-Klordan	14,974	223,10>222,10	10	210,90>96,00	14	241,20>184,10	12
cis-Nonaklor	16,189	163,10>132,10	8	223,90>77,00	28	223,90>96,00	24
DEET	9,288	190,10>175,00	18	190,10>117,00	24	190,10>145,00	18
delta-HCH	11,945	218,90>182,90	6	218,90>144,90	6	218,90>109,00	8
Deltametrin-1	21,914	323,00>265,00	14	323,00>202,00	28	323,00>209,00	28
Deltametrin-2 (Tralometrin deg,2)	22,13	252,90>93,00	20	328,90>313,90	18	125,00>63,00	24
Di-alat-1	10,572	234,10>150,00	20	234,10>192,10	14	213,10>154,10	8
Di-Alat-2	10,763	283,80>248,80	24	283,80>213,80	28	283,80>176,90	38
Diazinon	11,595	256,00>186,00	24	258,00>186,00	24	279,90>119,00	36
Dichlofluandil	13,291	204,90>187,90	14	198,10>158,10	18	257,00>146,00	18
Dieldrin	15,499	179,10>125,00	14	204,90>162,00	14	277,00>228,00	14

Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
Dietofenkarb	13,527	278,00>109,00	20	271,80>117,00	32	271,80>201,90	38
Difenamid	13,911	167,10>152,10	20	271,80>117,00	32	271,80>201,90	38
Difenilamin	9,893	169,10>66,00	24	169,10>77,00	28	152,10>92,00	24
Difenokonazol-1	21,81	323,00>265,00	14	323,00>202,00	28	323,00>209,00	28
Difenokonazol-2	21,87	252,90>93,00	20	252,90>171,90	8	252,90>77,00	26
Diflufenikan	17,229	394,10>266,00	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Diklobenil	6,886	170,90>100,00	24	170,90>136,00	14	170,90>110,00	12
Diklobutrazol	15,605	270,00>159,00	14	204,90>162,00	14	277,00>228,00	14
Dikloran	10,963	206,00>176,00	10	166,10>126,10	20	166,10>108,10	26
Diklorvos	5,925	185,00>93,00	14	185,00>109,00	14	185,00>63,00	22
Dikofol	13,769	250,00>139,00	18	250,00>215,00	6	227,10>58,00	14
Dikrotofos	10,292	127,10>109,00	12	127,10>95,00	18	127,10>79,00	20
Dimetenamid-P	12,425	230,00>154,10	10	304,10>162,10	8	214,00>104,00	16
Dimetoatom	10,963	125,00>79,00	8	292,10>206,00	12	292,10>160,00	22
Dimetomorf-1	22,461	301,10>165,10	14	236,10>167,00	10	358,90>238,90	38
Dimetomorf-2	22,833	301,10>165,10	14	236,10>167,00	10	358,90>238,90	38
Dinikonazol	16,128	268,00>232,00	12	207,00>144,00	20	207,00>128,00	20
Disulfoton	11,802	186,00>97,00	16	294,80>264,80	12	294,80>142,90	30
Disulfoton sulfon	14,901	213,00>153,10	6	241,20>58,00	14	241,20>184,10	12
Edifenfos	16,76	222,10>190,10	4	149,10>79,10	14	267,10>168,10	20
Endosulfan sulfat	16,844	153,10>136,10	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Endrin	15,893	262,90>191,00	30	366,90>254,90	22	91,00>64,00	10
EPN	17,833	169,10>140,90	8	145,00>58,00	14	210,90>183,00	6
Epoksikonazol	17,439	192,00>138,00	14	336,00>204,00	28	336,00>164,00	24
Etalfluralin	10,098	316,10>276,00	10	316,10>202,00	24	316,10>248,00	20
Etiofenkarb	12,262	168,10>107,00	6	236,10>166,00	16	236,10>88,00	22
Etion	16,207	408,80>372,90	16	323,00>295,00	6	173,10>145,00	6
Etofenproks	20,779	181,10>152,10	24	235,00>199,00	14	149,10>70,00	18
Etofumesat	13,202	289,90>219,90	24	160,90>90,00	22	265,90>133,00	28
Etoksazol	17,962	265,10>210,10	12	189,00>135,00	18	386,80>253,00	32
Etoprofos	9,968	200,00>158,00	6	200,00>114,00	14	200,00>97,00	24
Etridiazol	7,985	210,90>182,90	15	210,90>139,90	18	210,90>108,00	34
Famoksadon	22,545	330,10>224,10	10	372,80>263,90	28	372,80>265,90	22
Fenamidon	18,026	268,10>180,10	16	323,00>295,00	6	289,10>108,00	28
Fenamifos	15,127	173,00>145,00	14	227,10>185,10	6	227,10>58,00	14
Fenarimol	18,999	251,00>139,00	14	248,10>157,10	26	248,10>206,10	18
Fenazakvin	18,183	294,90>172,90	14	119,10>64,00	22	91,00>64,00	10
Fenbukonazol	20,124	226,10>206,10	14	226,10>199,10	6	226,10>151,10	28
Fenchlorfos	12,868	284,90>269,90	16	172,90>74,00	28	172,90>109,00	26



Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
Fenitrothion	13,163	100,10>72,00	8	257,00>119,00	18	198,10>118,10	28
Fenobucarb	9,656	150,10>121,10	10	150,10>103,10	24	150,10>77,00	28
Fenoksaprop-etil (Fenoksaprop-P-etil)	19,336	361,10>288,10	12	189,00>135,00	18	386,80>253,00	32
Fenoksikarb	17,906	186,10>109,10	14	289,10>113,00	6	289,10>108,00	28
Fenotrin-1	18,26	183,10>168,10	14	250,00>215,00	8	250,00>111,00	28
Fenotrin-2	18,369	183,10>168,10	14	183,10>153,10	14	183,10>115,10	20
Fenpropatrin	18,002	278,00>249,00	20	167,10>128,10	26	167,10>141,10	22
Fenpropimorf	13,595	128,10>110,10	8	100,10>58,00	12	100,10>99,10	14
Fention	13,556	208,10>180,00	12	238,10>72,00	24	238,10>96,00	28
Fenvalerat-1	21,35	354,10>326,10	8	145,00>58,00	14	149,10>70,00	18
Fenvalerat-2 (Esfenvalerat)	21,554	250,10>200,10	16	250,10>55,00	18	19,10>125,10	16
Fipronil	14,213	366,90>212,90	30	366,90>254,90	22	249,20>217,10	6
Flucitrinat-1	20,633	372,10>299,10	14	157,10>93,00	10	157,10>102,00	24
Flucitrinat-2	20,828	199,10>157,10	10	199,10>107,10	22	199,10>171,10	8
Fludioksonil	15,263	309,00>238,90	14	204,90>162,00	14	277,00>228,00	14
Flufenacet	13,635	210,90>123,00	10	230,00>137,10	20	268,10>125,00	34
Flukvinkonazol	19,734	340,00>298,00	20	328,90>313,90	18	386,80>253,00	32
Flumioksazin	21,343	419,10>225,10	6	419,10>167,10	12	419,10>125,10	26
Fluridon	21,023	328,10>259,00	24	235,00>199,00	14	149,10>70,00	18
Flusilazol	15,535	233,10>165,10	14	204,90>162,00	14	168,10>45,00	22
Flutolanil	15,2	301,90>175,00	8	249,20>146,10	22	249,20>217,10	6
Flutriafol	15,091	408,80>372,90	16	284,90>93,00	24	284,90>239,90	26
Fluvalinat-1	21,466	164,10>132,10	14	259,90>95,00	20	259,90>102,00	28
Fluvalinat-2	21,534	419,10>225,10	6	278,10>55,00	12	283,00>68,00	24
Folpet	14,591	278,10>73,00	6	241,20>58,00	14	241,20>184,10	12
Fonofos	11,532	246,00>109,10	18	246,00>137,10	6	201,10>138,10	12
Forate	10,583	260,00>75,00	8	306,10>206,10	14	306,10>160,10	22
Fosalon	18,454	235,10>217,10	6	330,90>186,00	20	330,90>216,00	8
Fosmet	17,785	160,00>133,00	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Furatiokarb	18,26	325,10>194,00	6	330,90>186,00	20	330,90>216,00	8
Furilazol	11,058	262,00>220,00	8	292,10>206,00	12	292,10>160,00	22
Heksaklorobenzen	10,742	234,10>150,00	20	234,10>192,10	14	306,10>160,10	22
Heksakonazol	15,236	248,00>182,00	14	204,90>162,00	14	241,20>184,10	12
Heksazinon	17,028	171,10>71,00	16	323,00>295,00	6	291,10>81,00	24
Heptaklor	12,799	144,10>116,10	12	238,10>72,00	24	271,80>201,90	8
Heptaklor-ekso-epoksid	14,27	330,90>258,90	6	241,20>58,00	14	285,90>240,90	26
Heptaklor-endo-epoksid	14,346	386,80>287,00	26	300,90>272,90	14	285,00>241,00	4
Imazalil	15,236	214,00>172,00	20	278,00>125,00	20	207,00>128,00	20

Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
Indoksakarb	21,974	264,00>176,00	14	259,90>95,00	20	259,90>102,00	28
Iprodion	17,664	314,00>245,00	12	208,10>152,10	24	208,10>151,00	28
Isazofos	11,843	161,00>144,00	14	215,10>200,10	6	201,10>138,10	12
Isokarbofos	13,703	289,10>136,00	14	198,10>110,10	10	223,10>174,10	8
Izoprokarb	8,898	136,00>121,00	10	136,00>103,00	22	136,00>77,00	26
Karbaril	12,809	249,20>190,10	8	257,00>119,00	18	198,10>118,10	28
Karbetamid	13,75	250,00>139,00	18	250,00>215,00	6	227,10>58,00	14
Karbofenotion	16,709	341,90>157,00	14	313,90>285,90	8	313,90>193,90	28
Karbofurana	11,079	164,10>149,10	8	260,00>231,00	4	322,00>174,00	18
Karboksin	15,596	235,10>143,00	12	207,00>144,00	20	207,00>128,00	20
Karfentrazin-etil	16,651	340,10>312,10	14	313,90>285,90	8	313,90>193,90	28
Keltan	13,722	119,10>91,00	14	198,10>110,10	10	223,10>174,10	8
Kintozen	11,258	294,80>236,80	16	294,80>264,80	12	294,80>142,90	30
Klomazon	11,247	204,10>107,00	20	234,10>192,10	14	234,10>107,00	26
Klorantraniliprol	17,954	359,10>187,10	14	250,00>215,00	8	250,00>111,00	28
Klorbensid	14,738	372,80>336,80	10	188,10>132,10	18	188,10>117,10	26
Klorfenapir	15,736	247,10>227,00	16	250,00>61,00	16	247,10>75,00	16
Klorfenezin	15,209	128,10>72,00	6	241,20>58,00	14	241,20>184,10	12
Kloridazon	16,944	221,00>77,00	24	235,00>199,00	14	267,10>168,10	20
Klorobenzilat	16,041	251,00>139,00	14	173,10>127,00	6	173,10>145,00	6
Klorotalonil	11,72	265,90>230,80	14	215,10>200,10	6	201,10>138,10	12
Klorpirifos	13,468	313,90>257,90	14	161,00>118,00	14	161,00>88,00	20
Klorpirifos-metil	12,527	198,10>82,00	14	231,00>128,90	26	204,10>68,00	24
Klorprofam	10,216	213,10>171,10	6	200,00>114,00	14	200,00>97,00	24
Klortal-dimetil	13,556	300,90>222,90	26	300,90>272,90	14	161,00>88,00	20
Klortiofos-1	15,832	256,90>239,00	14	204,90>162,00	14	204,90>132,00	24
Klortiofos-2	16,015	324,90>268,90	14	173,10>127,00	6	173,10>145,00	6
Klortiofos-3	16,241	235,00>165,00	24	235,00>199,00	14	267,10>168,10	20
Klotianidin	8,497	132,00>71,00	14	132,00>45,00	22	132,00>88,00	14
Klozolinat	14,27	352,80>289,00	6	241,20>58,00	14	285,00>241,00	4
Krezoksim-metil	15,579	172,10>57,00	14	204,90>162,00	14	241,20>111,00	24
Kuinalfos	14,44	157,10>129,00	14	263,00>136,00	8	263,00>246,00	6
Kumafos	19,713	362,00>109,00	16	323,00>295,00	6	323,00>159,00	28
Kvinoklamin	13,389	207,00>172,00	12	238,10>72,00	24	238,10>96,00	28
Kvinoksifen	16,81	237,10>208,10	28	262,90>203,00	26	262,90>191,00	34
Kvizalofop-etil (Kvizalofop-P-etil)	20,64	163,10>135,10	10	283,00>255,00	12	283,00>68,00	24
lambda-Cihalotrin	18,788	181,10>152,10	24	235,00>199,00	14	149,10>70,00	18
Lenacil	16,886	386,80>288,80	10	210,90>96,00	14	300,90>257,90	22
Leptofos	18,462	376,90>361,90	24	235,00>199,00	14	149,10>70,00	18

Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
Lindan	11,363	218,90>182,90	6	218,90>144,90	6	218,90>109,00	8
Linuron	13,261	248,00>61,00	16	186,00>153,00	6	186,00>125,00	10
Malation	13,34	173,10>99,00	14	198,10>158,10	18	198,10>118,10	28
Mefenacet	18,703	192,00>136,00	14	248,10>157,10	26	248,10>206,10	18
Mepanipirim	15,001	338,90>160,00	18	250,00>215,00	6	227,10>58,00	14
Mepronil	16,483	257,00>162,00	8	257,10>72,00	20	257,10>224,00	4
Metacritic	8,475	240,00>208,00	4	240,00>180,00	10	240,00>110,00	20
Metalaksil-M	12,838	271,80>236,90	20	271,80>117,00	32	271,80>201,90	38
Metamidofos	5,852	141,00>95,00	8	141,00>126,00	4	95,00>79,00	14
Metidation	14,711	145,00>85,00	8	249,20>146,10	22	249,20>217,10	6
Metiokarb	13,202	168,10>153,00	8	257,00>119,00	18	198,10>118,10	28
Metoksiklor	17,954	300,10>258,10	8	145,00>58,00	14	210,90>183,00	6
Metribuzin	12,547	256,00>186,00	24	258,00>186,00	24	198,10>153,10	22
Mevinfos-1	7,623	192,00>164,00	4	192,00>127,00	12	192,00>109,00	24
Mevinfos-2	7,655	192,00>164,00	4	192,00>127,00	12	192,00>109,00	24
Miklobutanil	15,508	361,00>300,00	14	204,90>162,00	14	277,00>228,00	14
Mireks	18,91	271,80>236,80	18	338,90>266,90	8	338,90>195,90	20
Monokrotofos	10,486	127,10>109,00	12	127,10>95,00	18	127,10>79,00	20
Napropamid	15,146	303,10>195,10	8	249,20>146,10	22	249,20>217,10	6
Nikotin	6,947	133,10>118,10	16	133,10>106,10	16	133,10>92,00	14
Nitralin	17,351	316,10>274,00	8	267,10>196,10	14	210,90>183,00	6
Nitrofen	15,884	282,90>162,00	24	235,00>199,00	14	204,90>132,00	24
Norflurazon	16,76	310,00>173,00	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Oksadiazon	15,426	258,00>175,00	8	305,10>290,10	12	305,10>125,00	28
Oksadiksil	16,189	230,90>174,90	14	204,90>162,00	14	204,90>132,00	24
Oksifluorfen	15,544	235,00>165,00	24	291,90>221,90	24	361,00>317,00	16
Oksi-klordan	14,27	238,00>137,10	14	198,10>110,10	10	198,10>153,10	8
Ometoat	9,58	156,00>110,00	8	152,10>64,00	28	152,10>92,00	24
Paklobutrazol	14,865	236,10>125,00	14	227,10>185,10	6	227,10>58,00	14
Paration	13,625	291,10>109,00	14	268,10>184,00	20	218,90>109,00	28
Paration-metil	12,67	100,10>72,00	8	218,90>144,90	20	218,90>109,00	28
Pendimetalim	14,109	323,00>267,00	16	284,90>93,00	24	252,10>208,10	18
Penkonazol	14,242	248,10>192,10	14	198,10>110,10	10	223,10>174,10	8
Pentakloroanisol	10,858	279,90>265,00	10	322,00>294,00	4	322,00>174,00	18
Permetrin-1	19,597	183,10>168,10	14	183,10>165,10	14	183,10>153,10	14
Permetrin-2	19,727	183,10>168,10	14	238,00>91,10	28	238,00>110,10	26
Piperonil butoksid	17,319	176,10>131,10	12	208,10>152,10	24	208,10>151,00	28
Piraklofos	19,269	360,10>194,00	14	238,00>91,10	28	238,00>110,10	26
Piraklostrobin	21,452	250,10>55,00	20	250,10>200,00	20	250,10>208,00	20

Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
Pirazofos	18,977	221,10>193,10	12	189,00>135,00	18	386,80>253,00	32
Piretrin I	16,55	123,10>81,00	8	267,10>196,10	14	267,10>168,10	20
Piridaben	19,756	147,10>117,10	22	303,00>173,00	10	157,10>102,00	24
Piridapention	17,64	340,00>199,10	8	267,10>196,10	14	267,10>168,10	20
Pirimetanil	11,679	198,10>183,10	14	215,10>200,10	6	201,10>138,10	12
Pirimifos-metil	13,104	305,10>180,10	8	257,00>119,00	18	198,10>118,10	28
Pirimikarb	12,088	238,10>166,10	12	238,10>72,00	24	238,10>96,00	22
Piriproksifen	18,625	181,10>152,10	24	163,10>127,00	14	163,10>91,00	22
Pretilaklor	15,29	262,10>202,10	10	210,90>96,00	14	277,00>228,00	14
Procimidon	14,506	283,00>96,00	10	188,10>132,10	18	188,10>117,10	26
Profenofos	15,336	189,00>161,90	12	207,00>144,00	20	207,00>128,00	20
Prokloraz	19,792	180,10>138,10	12	189,00>135,00	18	386,80>253,00	32
Prometrin	12,897	241,20>199,10	6	236,10>166,00	16	236,10>88,00	22
Propaklor	9,677	152,10>110,10	8	156,00>141,00	4	156,00>79,00	22
Propamocarb	7,349	162,10>127,00	18	162,10>77,00	28	162,10>101,00	28
Propanil	12,476	160,90>99,00	24	258,00>186,00	24	160,90>126,00	24
Propargit-1	17,196	135,10>107,10	16	135,10>77,00	24	135,10>95,00	14
Propargit-2	17,221	135,10>107,10	16	135,10>77,00	24	135,10>95,00	14
Propentamfos	11,448	231,00>174,90	14	215,10>200,10	6	201,10>138,10	12
Propikonazol-1	16,785	259,00>69,00	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Propikonazol-2	16,894	259,00>69,00	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Propizamid	11,542	304,10>179,10	10	279,90>237,00	24	279,90>119,00	36
Propoksur	9,677	176,10>57,00	8	176,10>120,00	12	176,10>77,00	24
Protiofos	15,245	215,00>173,00	6	241,20>170,10	14	241,20>111,00	24
Resmetrin-1	17,246	326,00>169,10	28	237,10>182,10	28	336,00>164,00	24
Resmetrin-2 (Bioresmetrin)	17,375	171,10>128,10	12	208,10>152,10	24	208,10>151,00	28
Simazin	11,121	201,10>173,10	6	201,10>186,10	6	201,10>138,10	12
Simetrin	12,76	213,10>170,10	12	238,10>72,00	24	213,10>198,10	10
S-Metaloklor	13,428	238,10>162,10	12	238,10>72,00	24	238,10>96,00	28
Spirodiklofen	19,455	312,00>109,00	20	328,90>313,90	18	386,80>253,00	32
Spiroksamin-1	12,649	263,00>109,00	14	231,00>128,90	26	231,00>202,90	8
Spiroksamin-2	13,163	277,00>260,00	6	168,10>77,00	28	172,90>109,00	26
Sulfotep	10,367	322,00>202,00	10	166,10>126,10	20	166,10>108,10	26
Sulprofos	16,508	322,00>156,00	8	267,10>196,10	14	267,10>168,10	20
tau-Fluvalinat-1	21,459	250,10>200,10	16	250,10>55,00	18	0,00>0,00	0
tau-Fluvalinat-2	21,527	250,10>55,00	20	250,10>200,00	20	250,10>208,00	20
Tebufenpirad	18,089	333,10>171,10	20	167,10>128,10	26	167,10>141,10	22
Tebukonazol	17,179	250,10>125,10	22	303,00>173,00	10	128,10>84,00	18
Tebutiuron	8,8	171,10>156,10	10	171,10>129,10	6	171,10>74,00	26

Naziv pesticida	Vrijeme zadržavanja (min)	MRM1 Kvantifikacijski prijelaz	CE1	MRM2 Referentni prijelaz 1	CE2	MRM3 Referentni prijelaz 2	CE3
Tecnazene	9,505	260,90>202,90	14	260,90>202,90	10	260,90>195,90	14
Telflutrin	11,884	257,00>162,00	8	262,00>83,00	24	262,00>93,00	22
Terbacil	11,894	177,00>127,10	16	294,80>264,80	12	294,80>142,90	30
Terbufos	11,458	214,00>214,10	4	214,00>132,10	8	214,00>104,00	16
Terbutilazin	11,405	236,10>194,00	6	201,10>186,10	6	201,10>138,10	12
Terbutrin	13,143	241,20>185,10	6	168,10>77,00	28	172,90>109,00	26
Tetraconazol	13,694	336,00>218,00	14	198,10>110,10	10	223,10>174,10	8
Tetradifon	18,346	355,90>228,90	12	189,00>135,00	18	386,80>253,00	32
Tetraklorvinfos	14,829	328,90>109,00	20	271,80>117,00	32	271,80>201,90	38
Tetrametrin-1	17,721	164,10>107,10	14	291,10>137,00	6	291,10>81,00	24
Tetrametrin-2	17,881	340,90>182,90	18	250,00>215,00	6	289,10>108,00	28
Tiabendazol	14,468	149,10>105,10	4	149,10>79,10	14	241,20>184,10	12
Tiakloprid	21,152	251,00>224,00	18	338,90>266,90	8	338,90>195,90	20
Tiobenkarb	13,497	257,10>100,00	8	257,00>119,00	18	257,00>146,00	18
Tolifluanid	14,289	352,80>262,90	14	263,00>136,00	8	263,00>246,00	6
Tolklofos-metil	12,68	264,90>249,90	14	231,00>128,90	26	231,00>202,90	8
TPP (ISTD)	14,729	125,00>89,00	16	284,90>93,00	24	284,90>239,90	26
trans-Klordan	15,028	219,10>123,10	14	227,10>185,10	6	227,10>58,00	14
trans-Nonaklor	13,684	208,10>181,00	10	230,00>137,10	20	230,00>111,10	22
Triadimefon	14,516	168,10>70,00	10	188,10>132,10	18	188,10>117,10	26
Triadimenol-1	14,666	259,90>130,00	14	227,10>185,10	6	227,10>58,00	14
Triadimenol-2	11,955	268,10>226,00	14	215,10>200,10	6	201,10>138,10	12
Trialat	16,5	269,10>119,10	14	313,90>285,90	8	313,90>193,90	28
Triazofos	15,463	246,00>176,00	30	366,90>254,90	22	91,00>64,00	10
Tribufos	15,354	336,90>266,90	14	204,90>162,00	14	168,10>45,00	22
Triciklazol	16,743	303,00>145,00	22	303,00>173,00	10	128,10>84,00	18
Trifenilmetan	18,454	182,00>111,00	14	119,10>64,00	22	91,00>64,00	10
Trifloksistrobin	14,544	168,10>70,00	10	188,10>132,10	18	188,10>117,10	26
Triflumizol	10,27	306,10>264,10	8	306,10>206,10	14	200,00>97,00	24
Trifluralina	13,807	244,10>167,10	10	230,00>137,10	20	230,00>111,10	22
Tritikonazol	12,619	285,00>212,00	12	238,10>72,00	24	285,00>241,00	10
Vinklozolin	17,456	258,10>187,00	14	289,10>113,00	6	289,10>108,00	28

Ekperimentalni dio za optimizaciju parametara GC-MS/MS određen je s volumenom injektiranja od 1  $\mu$ L no, volumen injektiranja od 0,6  $\mu$ L korišten je za daljnja mjerenja kojima su određeni validacijski parametri jer su površine ispod kromatografskih krivulja pesticida veće od 10000 za većinu analita, što uvelike pomaže u točnoj i preciznoj integraciji.

#### **4.1.2.2. PARAMETRI INJEKTORSKE JEDINICE**

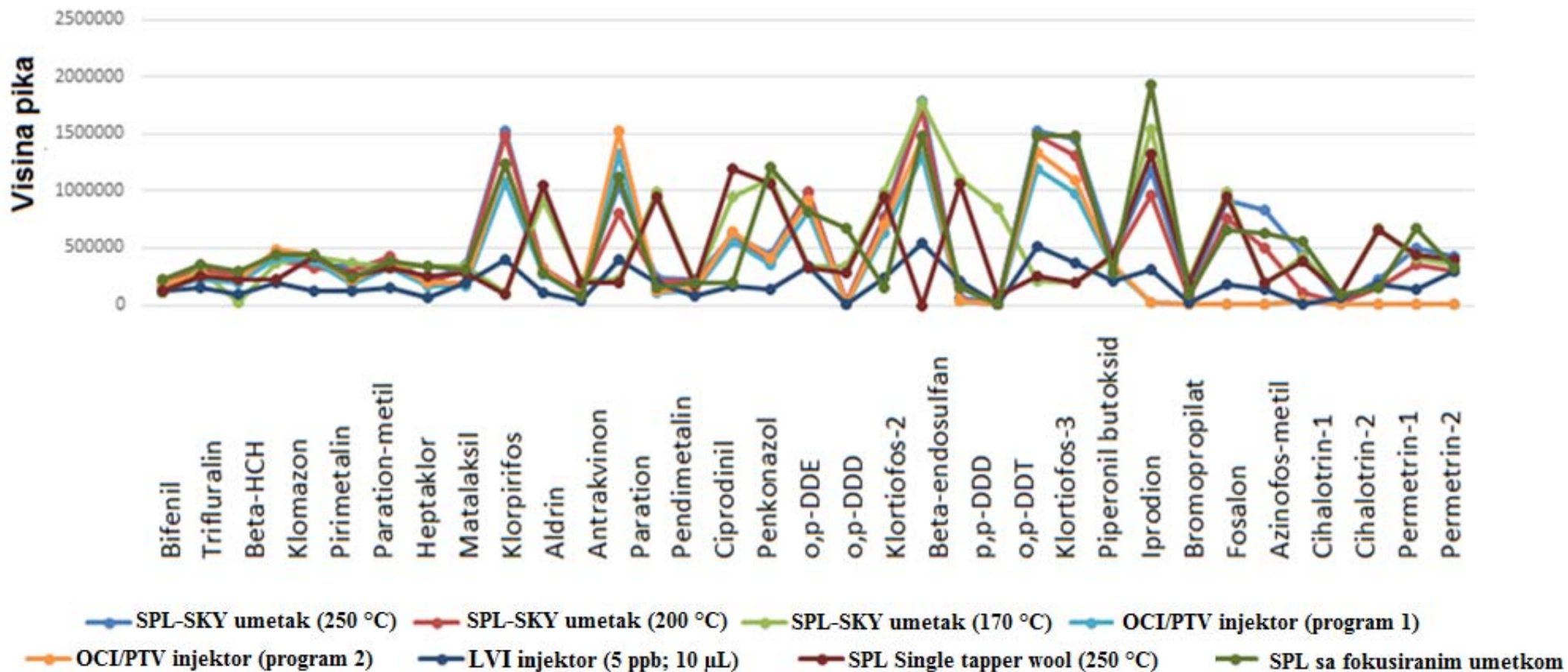
Primijenjeni su različiti pristupi kako bi se postigla visoka osjetljivost i visoka robusnost, a pritom da se zadrži što ekonomičniji rad na ionako skupoj analitičkoj tehnici. Injektor za direktno injektiranje s mogućnošću programiranja temperaturnog programa (OCI/PTV)<sup>43</sup>, injektor za velike volumene injektiranja (LVI)<sup>44</sup> i injektor za djelomično injektiranje uzorka s visokotlačnim injektiranjem (SPL)<sup>45</sup> su korišteni za optimizaciju parametara injektorske jedinice. Na **Slici 11** prikazana je usporedba visine kromatografske krivulje za sve testirane injektorske tehnike (kombinacija SPL, OCI/PTV i LVI injekcijskih tehnika u kombinaciji sa „SKY“ umetkom, jednostrukim suženjem i izolacijskom vunicom i umetkom za bolje fokusiranje analita).

---

<sup>43</sup> Engl. *On column injection/Programmable Temperature Vaporisation*

<sup>44</sup> Engl. *Large volume injection*

<sup>45</sup> Engl. *Split/Splitless*



Slika 11. Usporedba odziva analita za različite injektore i umetke

OCI tehnika injektiranja je najjednostavnija od navedenih tehnika, međutim, često dolazi do zagađenja ulaznog dijela u koloni s nehlapljivim komponentama iz uzorka. S temperaturno programabilnim injektiranjem uzorka ova moguća zagađenja mogu se manje ili više ukloniti jer se teško hlapljive komponente zadržavaju u injektorskoj jedinici i ne ulaze u kolonu. Uočeno je da OCI injektiranje nije pogodno za brzo eluirajuće komponente.

Tehnike LVI (velikog volumena injektiranja) dobile su veliku pažnju na tržištu jer omogućavaju snižavanje granica kvantitativnosti kako bi se zadovoljile nove i strože regulative. Uvođenjem više uzorka u sustav, masa analita koja doseže detektor je proporcionalno povećana, što rezultira većom površinom i visinom dokazane kromatografske krivulje. Ako je osnovni šum jednak, veća visina znači veće omjere signala i šuma i niže granice kvantitativnosti sustava. Još jedna prednost LVI tehnike je smanjenje količine otapala koje dolazi do detektora jer otapalo pažljivo isparava i odstranjuje se na početku analize prije no što se analiti prenesu u analitičku kolonu. Inertni umetak u injektoru s vunom pruža ekstremnu inertnost za analizu tragova nestabilnih pesticida u matici uzorka. No, nedostaci LVI tehnike su da se vrijeme ciklusa između uzoraka povećava jer se GC pećnica i ulazni otvor moraju hladiti na nižu početnu temperaturu. Osim toga ova tehnika je pogodnije za čiste uzorke (nije pogodan za prljave i kompleksne matice), manje je fleksibilna tehnika i daje lošije odzive za kasno eluirajuće analite, što je izrazite loše za višekomponentne analize s velikim brojem analita. Isto tako, LVI uzrokuje da je vrijeme stabilnosti instrumenta skraćeno zbog neophodnog češćeg održavanja, što izravno povećava ukupni trošak održavanja analitičke instrumentacije i smanjuje učinkovitost rada onemogućavajući protočnost velikog broja uzoraka.

Najveća robusnost, osjetljivost i stabilnost dobivena je visokotlačnim injektiranjem s umetkom za fokusiranje analita s modelom injektorske jedinice - SPL kao što je prikazano na **Slici 11** za pesticide s najvećom razlikom u visini. Ovim je eksperimentalno dokazano da je injektiranje sa SPL injektorom pri 200 °C za vrijeme trajanja cijele analize i visokotlačnim injektiranjem unutar prve minute analize (pri 250 kPa) najprikladnije za višekomponentnu metodu analize pesticida. Injektorski parametri zajedno s inertnosti umetaka imaju najveći utjecaj na dobar oblik kromatografske krivulje i veći odziv za sve pesticide. To bi mogao biti glavni razlog za zadovoljavanje rezultata validacije metode za većinu ciljnih pesticida.

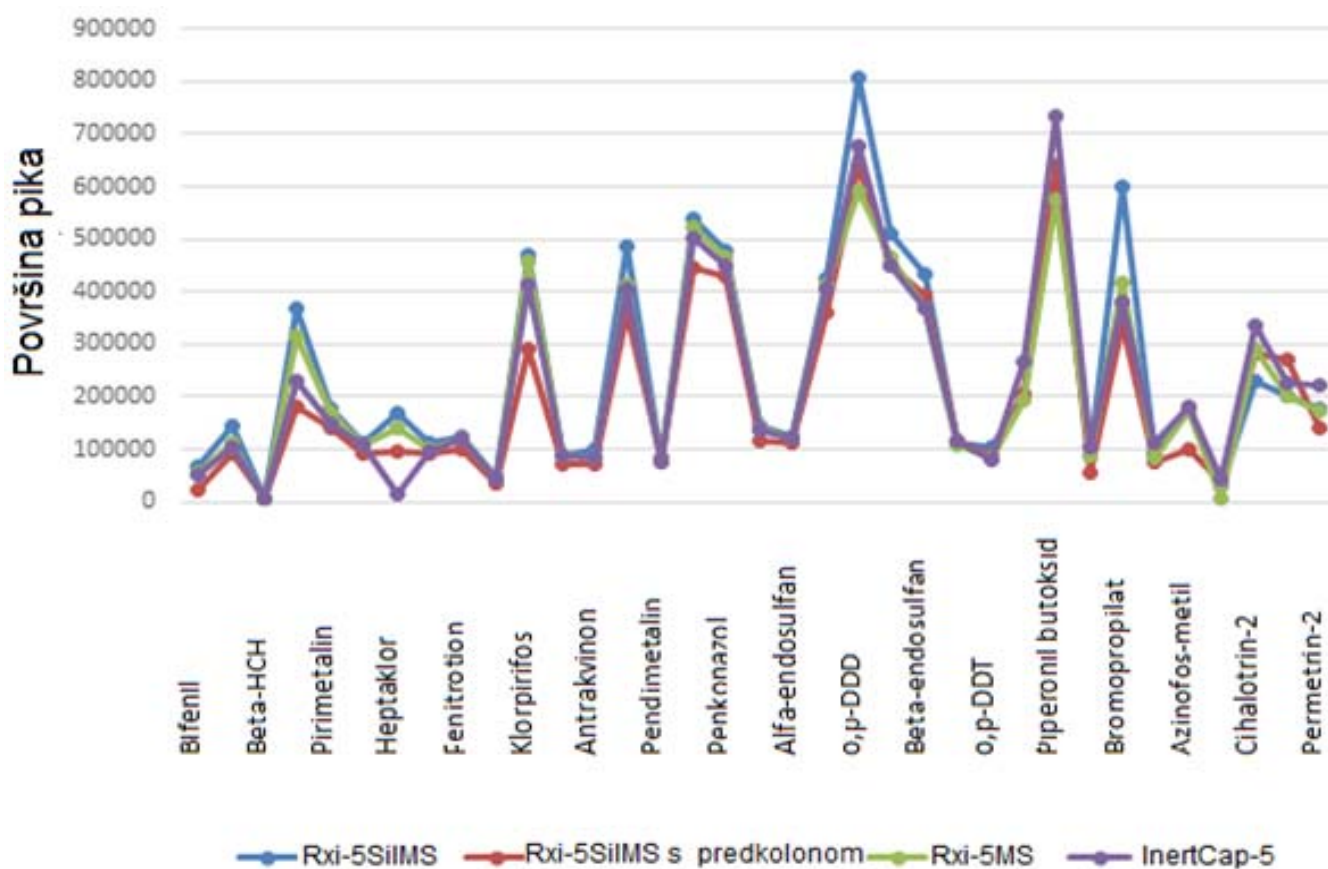


#### 4.1.2.3. ODABIR KOLONE

Nakon optimizacije uvjeta i tehnike injektiranja, SPL injektorska jedinica s fokusiranim umetkom je korištena za daljnji razvoj metode te se upotrebljavaju četiri kapilarne kolone za razdvajanje, određivanje i kvantitativno određivanje ciljnih spojeva:

- Rxi-5Sil MS kapilarnoj koloni (0,25 mm unutarnjeg promjera x 30 m dužine i debljine sloja od 0,25  $\mu\text{m}$ ); Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan
- Rxi-5SilMS (0,25 mm x 30 m x 0,25  $\mu\text{m}$ ) s predkolumnom (0,25 mm x 5 m), Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan
- InertCap-5 (0,25 mm x 30 m x 0,25  $\mu\text{m}$ ); GL Sciences, Tokyo, Japan
- Rtx-5MS kapilarnoj koloni (0,25 mm x 30 m x 0,25  $\mu\text{m}$ ), Restek, Bellefonte, SAD

Analiti su separirani, a površine analita za pesticide koji su najviše odstupali prikazani su na **Slici 12** iz koje je vidljivo da Rxi-5Sil MS kapilarna kolona daje najviše odzive.



**Slika 12.** Usporedba površine kromatografskih krivulja za 4 kapilarne kolone

#### 4.1.2.4. ZAVRŠNI ANALITIČKI PARAMETRI

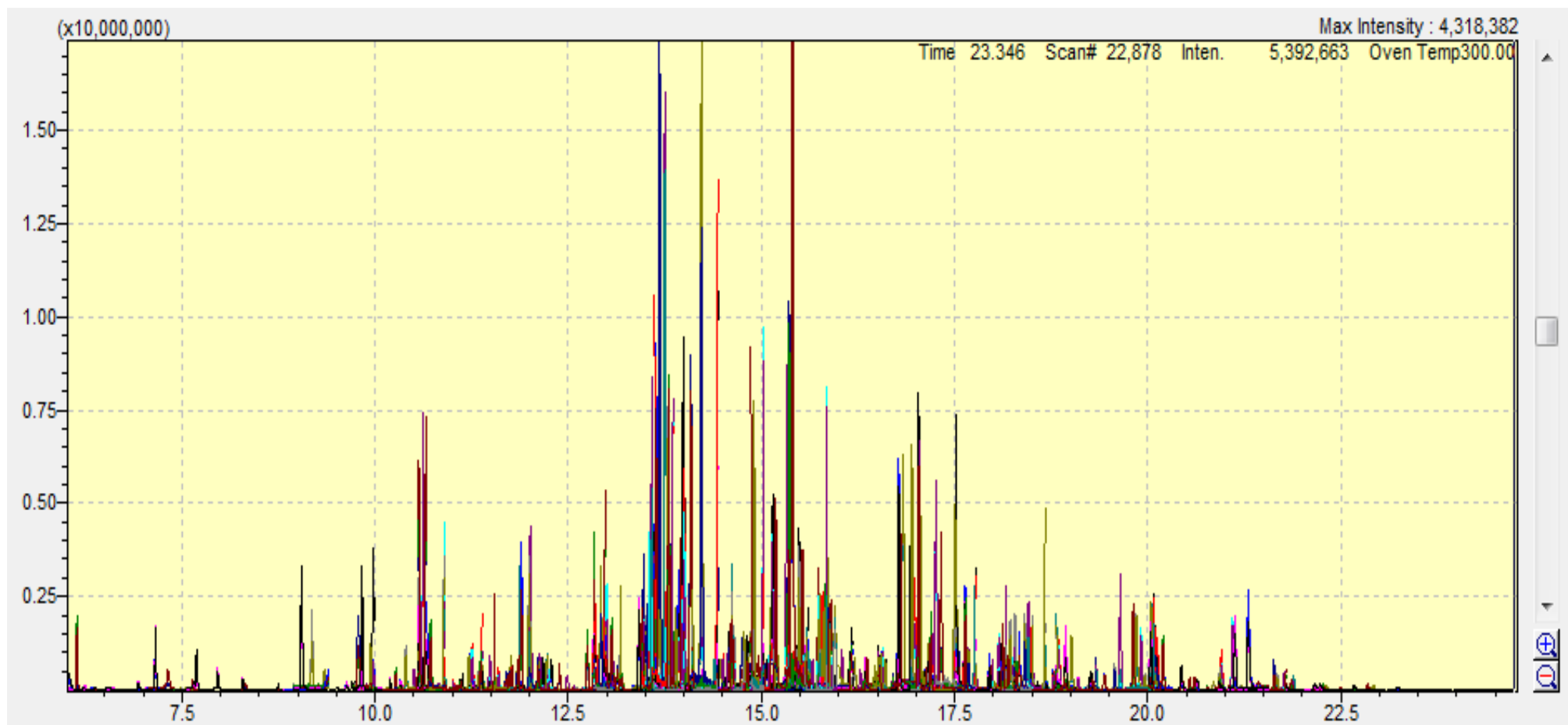
Završni GC parametri nakon optimizacije su:

- Injektor: SPL-2010Plus s konstantnom temperaturom od 250 °C uz visoki pritisak od 250 kPa u prvoj minuti injektiranja te s volumenom injektiranja od 0,6 µL.
- Način injektiranja: potpuno unošenje uzorka do prve minute te nakon toga otvaranje ventila za djelomično odnošenje uzorka s omjerom odnošenja: 10:1.
- Temperaturni program pećnice: inicijalna temperatura je 40 °C (1 min), povećanje do 125 °C brzinom od 40 °C /min, te povećanje do 300 °C pri 8 °C /min i zadržavanje na finalnoj temperaturi 7,00 min
- Kapilarna kolona: Rxi-5Sil MS (0.25 mm i.d., x 30 m, 0.25 µm debljina filma)
- Protok kroz kolonu: 1,7 mL/min

Završni MS/MS parametri nakon optimizacije su:

- Temperatura sučelja / ionski izvor: 280 °C / 300 °C
- Napon detektora: 2,4kV
- Ionizacija: ionizacija snopom elektrona pri 70 eV
- Struja: visoko osjetljivi način rada detektora pri 150 µA

Kromatogram za ekstrakt trputca sa svim pesticidima u koncentraciji od 50 ng/mL pri optimiziranim tranzicijama, uvjetima injektorske jedinice i na odabranoj kapilarnoj koloni prikazan je na **Slici 13**.



**Slika 13.** Kromatogram ukupnih iona za svih 300 pesticida pri optimiziranoj metodi

### 4.1.3. ODABIR SOLI ZA EKSTRAKCIJU

S ciljem ekstrakcije 300 pesticida iz uzoraka čajeva izvorna QuEChERS metoda morala se modificirati. Naime, uzorci čaja smatraju se suhim uzorcima s udjelom vode manjim od 25 % i visokim sadržajem organskih kiselina, masnih kiselina, pigmenata, kofeina i šećera te kao takvi nisu pogodni za metodu koja je prvenstveno namjenjena za uzorke s daleko višim sadržajem vode. Na temelju QuEChERS pristupa uzorci se ekstrahiraju u dva koraka: ekstrakcija i pročišćavanje uzorka pri čemu je upravo drugi korak ključan za uklanjanje pigmenata, masnih kiselina i ostalih organskih komponenata iz matice koje nepogodno utječu na određivanje ciljanih analita.

Testirana su tri različita proizvođača soli kako bi se odabrala jedna smjesa s najboljim iskorištenjem za pesticide u matici trputca. Ove soli su odabrane zbog različitih udjela PSA i GCB u smjesi:

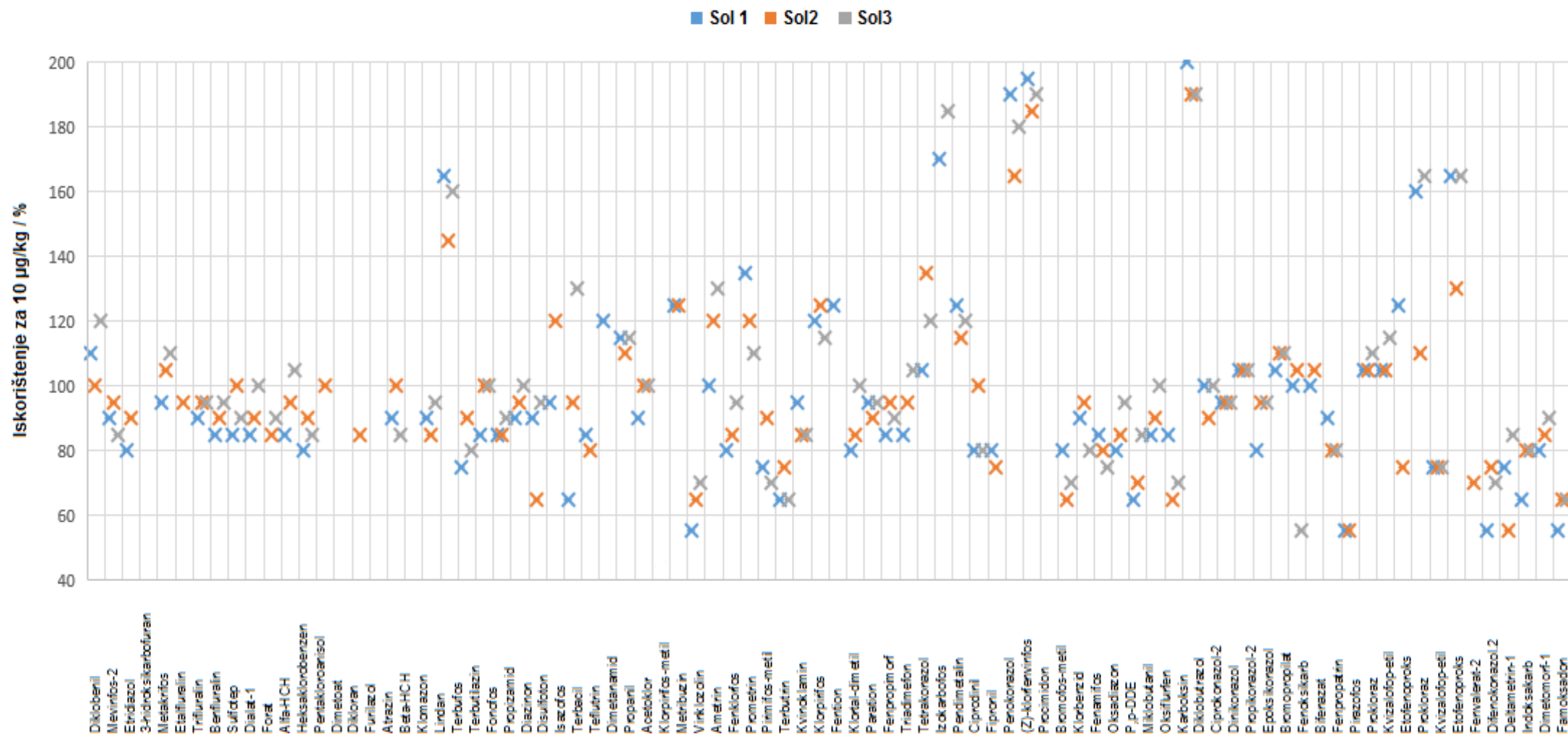
-sol broj 1 sadrži smjesu soli: 900 mg MgSO<sub>4</sub>, **150 mg PSA i 15 mg GCB**,

-sol broj 2 sadrži smjesu soli: 900 mg MgSO<sub>4</sub>, **150 mg PSA i 45 mg GCB** i

-sol broj 3 koja predstavlja ručnu mješavinu adsorbensa i soli u količinama: 900 mg MgSO<sub>4</sub>, **300 mg PSA i 150 mg GCB**.

Na **Slici 14** vidljivo je da sol broj 2 (Restek mješavina soli) osigurava nešto bolja iskorištenje za 85 ispitivanih pesticida u usporedbi s rezultatima soli broj 1 (VWR ručno pripremljena smjesa soli) i soli broj 3 (Supelco smjesa adsorbensa i soli). Razlike u iskorištenju prikazane su za odabranih 85 pesticida koji su pokazali najveću razliku i utjecaj soli.

Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je da sadržaj soli u mješavini utječe na učinkovitost uklanjanja pigmenata iz čajne matice i poboljšanje iskorištenja ispitivanih pesticida.



Slika 14. Usporedba iskorištenja/% za 85 odabranih pesticida pri najnižoj koncentraciji od 2 ng/mL

Materijali za pročišćavanje se u izvornoj QuEChERS metodi dodaju u 1 mL supernatanta [2, 131]. Međutim, postoje i znanstvene publikacije u kojima je ovaj volumen supernatanta znatno veći od 1 mL (3 mL [52] ili čak 8 mL [55]) kao što je to slučaj u ovom istraživanju. Inače, postoji razlika u usporedbi standardne metode EN i AOAC. Razlika se temelji na odgovarajućim promjenama u koraku sa smjesom soli, volumenu supernatanta i soli za pročišćavanje [55]. Dakle, 6 mL supernatanta je odabrano u skladu sa standardnom metodom EN 15662 pri čemu su ispitane različite kombinacije količina MgSO<sub>4</sub>/PSA/GCB s ciljem dobivanja najboljih iskorištenja.

Finalni postupak ekstrakcije, odsoljavanja i pročišćavanja je:

- Dodati 10 mL vode u 2 g uzorka i protresti 1 minutu,
- Dodati 10 mL acetonitrila hidratiziranom uzorku i protresti 1 minutu,
- Dodati smjesu soli 4 g MgSO<sub>4</sub>, 1 g NaCl, 1 g TSCD i 0,5 g DHS, protresti 1 minutu i centrifugirati pri 4000 okr./min tijekom 5 minuta,
- Pri prijenosu 6 mL supernatanta u 15 mL uzorka dodaje se 900 mg MgSO<sub>4</sub>, 150 mg PSA i 45 mg GCB, trese se 2 minute i centrifugira pri 4000 okr./min u trajanju od 5 minuta,
- Filtrirati kroz filter od 0,45 µm i injektirati u GC-MS/MS.

#### **4.1.4. REZULTATI VALIDACIJE**

Kako bi se provjerila primjenjivost metode za rutinske analize na uzorcima čaja i biljnih infuzija te osigurala pouzdanost rezultata odrađena je validacija metode prema smjernicama Europske unije SANTE/11813/2017 [130].

##### **4.1.4.1. SELEKTIVNOST METODE**

Selektivnost metode je procijenjena na osnovi prisutnosti specifičnih iona prijelaza (kvantifikacijski ion i dva referentna prijelaza za kvalitativnu potvrdu) što je prikazano u **Tablici 7** te su također i dodatno promatrane vrijednosti omjera prijelaza koji odgovaraju onima iz standarda. Postavljeno je da odstupanje omjera prijelaza ne smije biti veće od 30 %. S obzirom da je odabrana metoda umjeravanje u matici, selektivnost metode je dodatno

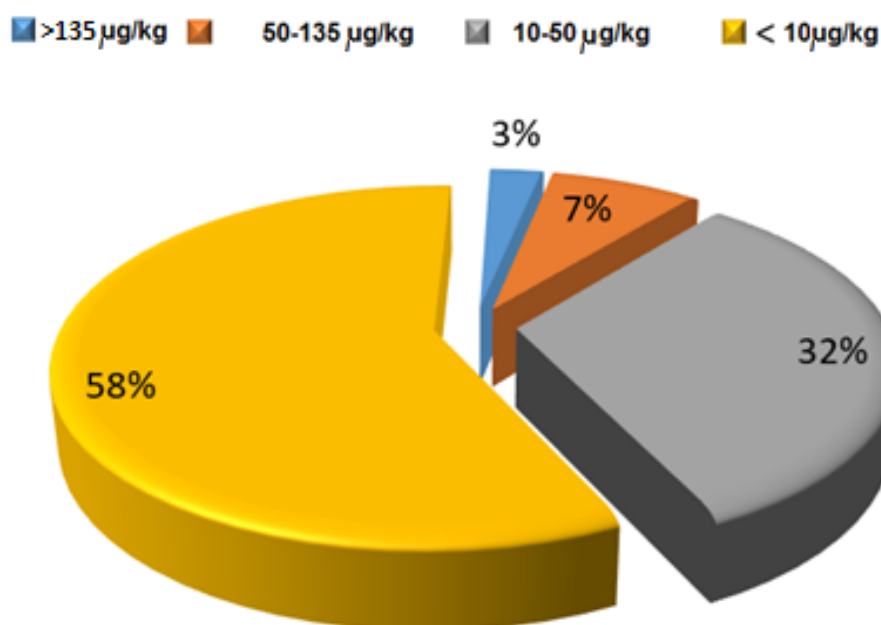
dokazana odsutnošću odziva s omjerom signala i šuma većim od vrijednosti 3 u vremenima zadržavanja ciljnih spojeva a rezultati su vidljivi u **Prilogu 1**.

#### 4.1.4.2. GRANICA DOKAZIVANJA I GRANICA KVANTITATIVNOSTI

Odabrane koncentracije za umjeravanje u matici su: 2, 5, 10, 20 i 50 ng/mL. Izračunate su granice dokazivanja (LOD<sup>46</sup>) i granice kvantitativnosti (LOQ<sup>47</sup>) za sve pesticide koji su definirani pri omjeru signala i šuma (S/N<sup>48</sup>) od 3 do 10.

- Rezultati LOD vrijednosti kreću se u rasponu od 0,018 do 40 µg/kg
- Rezultati LOQ vrijednosti kreću se u rasponu od 0,06 µg/kg i 135 µg/kg

Za većinu pesticida granica kvantitativnosti je manja od 10 µg/kg kao što je vidljivo iz **Slike 15**. 10 µg/kg je ekvivalent najnižoj točki iz umjernog pravca od 2 ng/mL.



**Slika 15.** Distribucija LOQ vrijednosti

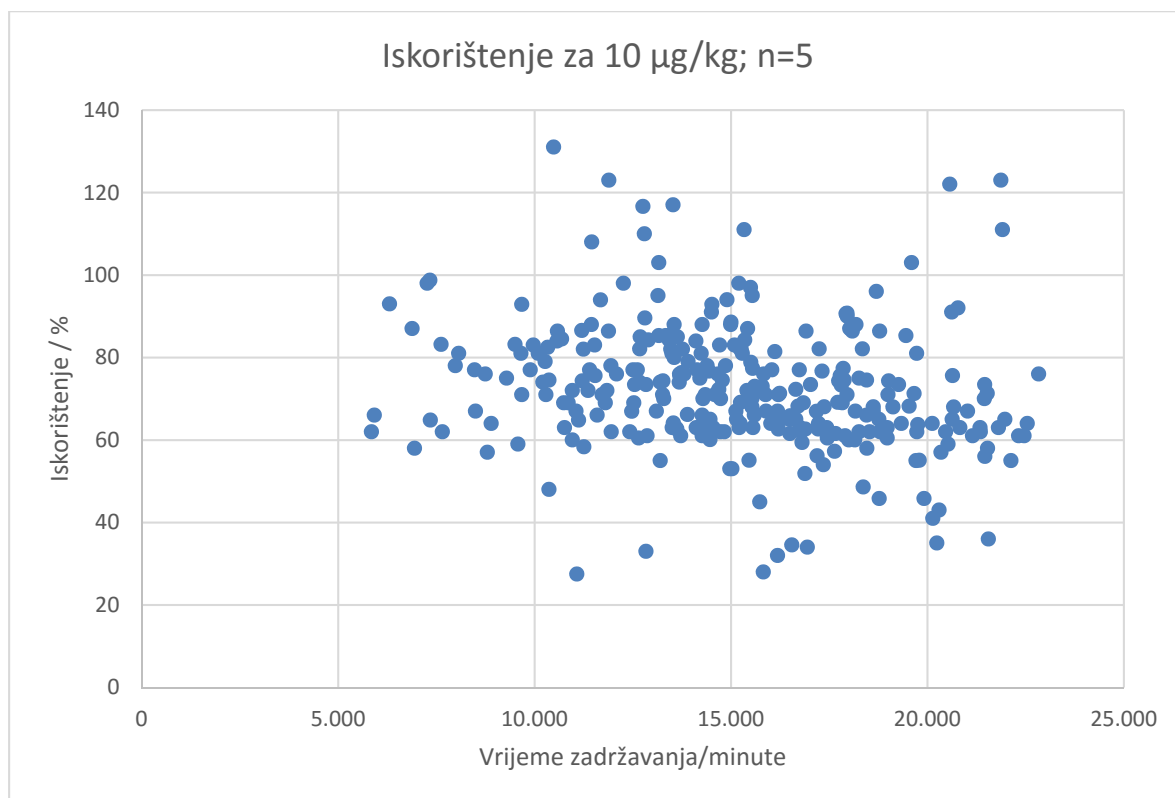
<sup>46</sup> Engl. *Limit of detection*

<sup>47</sup> Engl. *Limit of quantification*

<sup>48</sup> Engl. *Singal to noise*

#### 4.1.4.3. ISKORIŠTENJE I PRECIZNOST

Vjerodostojnost metode procijenjena je pomoću izračuna iskorištenja korištenjem koncentracije od 2 ng/mL koja je ekvivalentna najnižoj dozvoljenoj maksimalnoj koncentraciji ostatka pesticida. Rezultat iskorištenja nakon cijepjenja za pet pojedinačno pripremljenih identičnih uzoraka prikazan je na **Slici 16**. Iskorištenja i preciznost (% RSD) su za većinu pesticida prihvatljivi s obzirom da se nalaze između 70-120 % i relativnog standardnog odstupanja unutar  $\pm 20$  % što je propisano uputama SANTE.



**Slika 16.** Iskorištenja za koncentraciju 2 ng/mL

Iskorištenja za sve analize, kao i preciznost unutar jednog dana i u razmaku od nekoliko dana provedeni su kako bi se utvrdila točnost i preciznost metode te su prikazani u **Tablici 7**.



**Tablica 7.** Koeficijent korelacije, iskorištenja i preciznost za sve pesticide

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
(E)-Klorfenvinfos	0,999	63	16	19
(Z)-Klorfenvinfos	0,999	64	5	6
1-Kloronaftalen	0,999	98	8	19
2,4'-DDD	0,999	68	4	9
2,4'-DDE	0,999	75	7	8
2-Fenilfenol	0,999	76	3	9
3-Hidroksikarbofuran	0,999	81	4	9
4,4'-DDD	0,999	63	18	22
4,4'-DDE	0,999	72	11	13
4,4'-DDT	0,999	71	6	8
4,4'-DDT	0,999	86	15	18
Acetoklor	0,999	77	6	7
Akrinatriin-1	0,998	65	15	19
Akrinatriin-2	0,997	63	18	20
Alaklor	0,999	85	4	6
Aldrin	0,999	63	16	16
alfa-Endosulfan	0,999	88	21	15
alfa-HCH	0,999	84	7	9
Alidoklor	0,999	93	4	17
Ametrin	0,998	33	6	9
Amitraz	0,999	46	19	17
Antrakininon	0,999	64	8	11
Atrazin	0,999	87	6	12
Azinfos-etil	0,999	68	17	19
Azinfos-metil	0,999	62	16	20
Azoksistrobin	0,999	61	11	14
Benalaksil	0,999	72	9	10
Bendiokarb	0,995	48	2	8
Benfluralin	0,999	82	6	7
Benfurakarb	0,999	74	15	17
Beta-Endosulfan	0,999	81	17	20
beta-HCH	0,999	74	9	11
Bifenazat	0,999	91	8	12
Bifenil	0,999	99	4	7
Bifenoks	0,995	60	19	20

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
<b>Bifentrin</b>	0,999	73	12	11
<b>Bioaletrin</b>	0,999	78	18	20
<b>Bitertanol-1</b>	0,999	68	17	19
<b>Bitertanol-2</b>	0,999	71	16	20
<b>Boskalid</b>	0,996	59	32	42
<b>Bromacil</b>	0,999	74	17	19
<b>Bromofos</b>	0,999	66	11	15
<b>Bromofos-etil</b>	0,999	72	7	9
<b>Bromopropilat</b>	0,999	77	3	7
<b>Bromukonazol-1</b>	0,999	74	15	17
<b>Bromukonazol-2</b>	0,999	67	17	20
<b>Bupirimat</b>	0,999	77	12	18
<b>Buprofezin</b>	0,999	63	13	20
<b>Butafenacil</b>	0,999	46	11	12
<b>Captan</b>	0,999	60	17	19
<b>Ciflutrin-1</b>	0,997	41	21	33
<b>Ciflutrin-2</b>	0,995	35	24	42
<b>Ciflutrin-3</b>	0,995	43	18	20
<b>Ciflutrin-4</b>	0,995	57	22	18
<b>Cihalotrin-1</b>	0,999	67	5	6
<b>Cihalotrin-2</b>	0,999	62	4	8
<b>Cipermetrin-1</b>	0,999	62	10	11
<b>Cipermetrin-2</b>	0,999	122	18	20
<b>Cipermetrin-3</b>	0,999	91	9	10
<b>Cipermetrin-4</b>	0,999	68	5	8
<b>Ciprodinil</b>	0,999	77	6	9
<b>Ciprokonazol-1</b>	0,999	73	14	15
<b>Ciprokonazol-2</b>	0,995	28	15	15
<b>cis-Klordan</b>	0,995	53	17	18
<b>cis-Nonaklor</b>	0,995	32	20	22
<b>DEET</b>	0,999	75	5	9
<b>delta-HCH</b>	0,999	78	9	9
<b>Deltametrin-1</b>	0,999	111	13	14
<b>Deltametrin-2 (Tralometrin deg.2)</b>	0,999	55	15	20
<b>Di-alat-1</b>	0,999	84	5	8
<b>Di-Alat-2</b>	0,999	63	7	9

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
Diazinon	0,999	66	6	8
Dichlofluamid	0,999	70	8	9
Dieldrin	0,999	97	8	9
Dietofenkarb	0,999	117	7	9
Difenamid	0,999	79	15	19
Difenilamin	0,999	77	15	16
Difenokonazol-1	0,999	63	14	15
Difenokonazol-2	0,999	123	13	13
Diflufenikan	0,999	64	3	7
Diklobenil	0,999	87	3	7
Diklobutrazol	0,999	73	11	12
Dikloran	0,999	72	7	8
Diklorvos	0,999	66	8	9
Dikofol	0,999	82	3	3
Dikrotofos	0,999	71	15	17
Dimetenamid-P	0,999	62	4	8
Dimetoatom	0,999	60	18	20
Dimetomorf-1	0,999	61	17	20
Dimetomorf-2	0,999	76	13	14
Dinikonazol	0,999	66	12	17
Disulfoton	0,999	69	5	7
Disulfoton sulfon	0,999	94	16	19
Edifenfos	0,999	63	18	19
Endosulfan sulfat	0,999	69	21	28
Endrin	0,999	67	14	17
EPN	0,999	69	10	12
Epoksikonazol	0,999	63	9	10
Etalfluralin	0,999	81	12	14
Etiofenkarb	0,999	98	17	19
Etion	0,999	71	7	10
Etopenproks	0,999	92	18	20
Etofumesat	0,999	74	4	5
Etoksazol	0,999	90	16	19
Etoprofos	0,999	83	13	15
Etridiazol	0,999	78	7	8
Famoksadon	0,999	64	14	17
Fenamidon	0,999	87	6	7

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
Fenamifos	0,999	67	16	19
Fenarimol	0,999	71	15	19
Fenazakvin	0,999	88	18	22
Fenbukonazol	0,999	64	12	14
Fenchlorfos	0,999	61	6	7
Fenitrothion	0,999	103	9	11
Fenobukarb	0,999	81	18	20
Fenoksaprop-etil (Fenoksaprop-P-etil)	0,999	64	20	26
Fenoksikarb	0,999	61	9	10
Fenotrin-1	0,999	62	14	17
Fenotrin-2	0,999	49	12	15
Fenpropatrin	0,999	60	11	15
Fenpropimorf	0,999	63	10	12
Fention	0,999	88	5	6
Fenvalerat-1	0,997	62	21	32
Fenvalerat-2 (Esfenvalerat)	0,995	36	29	35
Fipronil	0,999	75	6	8
Flucitriinat-1	0,999	65	12	14
Flucitriinat-2	0,999	63	18	26
Fludioksonil	0,999	82	7	8
Flufenacet	0,999	85	16	19
Flukvinkonazol	0,999	62	10	12
Flumioksazin	0,999	63	15	18
Fluridon	0,999	67	12	14
Flusilazol	0,999	70	17	20
Flutolanil	0,999	98	13	16
Flutriafol	0,999	83	8	10
Fluvalinat-1	0,995	56	32	38
Fluvalinat-2	0,996	58	26	31
Folpet	0,999	71	18	22
Fonofos	0,999	83	5	6
Forate	0,999	86	3	9
Fosalon	0,999	66	14	17
Fosmet	0,999	76	5	12
Furatiokarb	0,999	75	15	16
Furilazol	0,999	67	17	18

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
Heksaklorobenzen	0,999	69	7	8
Heksakonazol	0,999	64	18	20
Heksazinon	0,999	73	14	17
Heptaklor	0,999	110	11	13
Heptaklor-ekso-epoksid	0,999	66	14	17
Heptaklor-endo-epoksid	0,999	71	16	19
Imazalil	0,999	82	13	16
Indoksakarb	0,999	65	16	17
Iprodion	0,999	62	20	29
Isazofos	0,999	72	16	19
Isokarbofos	0,999	76	14	17
Izoprokarb	0,999	64	12	14
Karbaril	0,999	90	9	9
Karbetamid	0,999	76	7	8
Karbofenotion	0,999	68	6	7
Karbofurana	0,998	27	18	20
Karboksin	0,999	66	5	8
Karfentrazin-etil	0,999	65	12	16
Keltan	0,999	61	4	9
Kintozen	0,999	58	13	16
Klomazon	0,999	82	4	10
Klorantraniliprol	0,999	71	12	13
Klorbensid	0,999	70	7	8
Klorfenapir	0,999	45	17	19
Klorfenezin	0,999	63	5	6
Kloridazon	0,997	34	14	18
Klorobenzilat	0,999	77	5	7
Klorotalonil	0,999	71	8	8
Klorpirifos	0,999	82	9	10
Klorpirifos-metil	0,999	69	2	2
Klorprofam	0,999	74	13	14
Klortal-dimetil	0,999	80	10	11
Klortiofos-1	0,999	76	15	17
Klortiofos-2	0,999	64	13	19
Klortiofos-3	0,999	65	6	9
Klotianidin	0,999	67	8	12
Klozolinat	0,999	88	14	15

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
Krezoksim-metil	0,999	72	8	11
Kuinalfos	0,999	77	14	17
Kumafos	0,998	55	6	12
Kvinoklamin	0,999	85	6	11
Kvinoksifen	0,999	59	7	11
Kvizalofop -etil (Kvizalofop-P-etil)	0,999	76	12	14
lambda-Cihalotrin	0,999	86	6	10
Lenacil	0,999	52	6	7
Leptofos	0,999	58	13	16
Lindan	0,999	72	8	10
Linuron	0,999	71	17	17
Malation	0,999	85	12	14
Mefenacet	0,999	96	17	20
Mepanipirim	0,999	89	15	18
Mepronil	0,999	65	4	5
Metacritic	0,999	77	8	10
Metalaksil-M	0,999	73	11	13
Metamidofos	0,999	62	13	16
Metidation	0,999	83	16	19
Metiokarb	0,999	55	12	15
Metoksiklor	0,999	91	16	19
Metribuzin	0,999	73	9	14
Mevinfos-1	0,999	83	8	9
Mevinfos-2	0,999	62	17	20
Miklobutanil	0,999	79	3	6
Mireks	0,999	62	20	24
Monokrotofos	0,999	131	2	17
Napropamid	0,999	65	4	9
Nikotin	0,998	58	12	14
Nitralin	0,999	54	13	17
Nitrofen	0,999	71	14	14
Norflurazon	0,999	63	15	20
Oksadiazon	0,999	87	5	9
Oksadiksil	0,999	67	7	10
Oksifluorfen	0,999	95	1	1
Oksi-klordan	0,999	61	13	14

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
Ometoat	0,998	59	18	22
Paklobutrazol	0,999	78	3	4
Paration	0,999	63	12	14
Paration-metil	0,999	74	13	16
Pendimetalim	0,999	84	17	20
Penkonazol	0,999	81	5	7
Pentakloroanisol	0,999	69	13	16
Permetrin-1	0,999	103	12	18
Permetrin-2	0,999	81	11	13
Piperonil butoksid	0,999	77	15	18
Piraklofos	0,999	73	14	17
Piraklostrobin	0,999	70	15	18
Pirazofos	0,999	60	10	12
Piretrin I	0,995	35	14	17
Piridaben	0,999	64	12	14
Piridapention	0,999	57	16	19
Pirimetanol	0,999	94	14	17
Pirimifos-metil	0,999	67	10	12
Pirimikarb	0,999	76	7	9
Piriproksifen	0,999	68	15	18
Pretlaklor	0,999	81	8	10
Procimidon	0,999	91	4	5
Profenofos	0,999	111	18	22
Prokloraz	0,999	55	2	2
Prometrin	0,999	84	6	8
Propaklor	0,999	71	10	12
Propamocarb	0,999	65	17	20
Propanil	0,999	67	11	13
Propargit-1	0,999	56	43	65
Propargit-2	0,999	63	21	33
Propentamfos	0,999	88	5	12
Propikonazol-1	0,999	62	8	10
Propikonazol-2	0,999	63	17	20
Propizamid	0,999	76	16	19
Propoksur	0,999	93	6	7
Protiofos	0,999	69	8	13
Resmetrin-1	0,999	82	6	13

Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
Resmetrin-2 (Bioresmetrin)	0,999	68	8	18
Simazin	0,999	65	9	11
Simetrin	0,999	117	14	19
S-Metaloklor	0,999	84	8	12
Spirodiklofen	0,999	85	6	7
Spiroksamin-1	0,999	60	15	18
Spiroksamin-2	0,999	85	10	12
Sulfotep	0,999	75	7	8
Sulprofos	0,999	66	5	16
tau-Fluvalinat-1	0,999	73	15	18
tau-Fluvalinat-2	0,999	71	17	20
Tebufenpirad	0,999	86	20	24
Tebukonazol	0,999	67	3	4
Tebutiuron	0,996	57	7	11
Tecnazene	0,999	83	8	10
Teflutrin	0,999	86	4	4
Terbacil	0,999	123	19	21
Terbufos	0,999	108	7	16
Terbutilazin	0,999	77	11	13
Terbutrin	0,999	95	3	9
Tetraconazol	0,999	76	13	16
Tetradifon	0,999	82	18	20
Tetraklorvinfos	0,999	62	15	18
Tetrametrin-1	0,999	69	11	13
Tetrametrin-2	0,999	75	20	24
Tiabendazol	0,998	65	19	23
Tiakloprid	0,999	61	18	22
Tiobenkarb	0,999	81	55	66
Tolifluanid	0,999	70	17	20
Tolklofos-metil	0,999	82	21	25
trans-Klordan	0,997	53	54	77
trans-Nonaklor	0,999	74	12	14
Triadimefon	0,999	93	9	11
Triadimenol-1	0,999	76	5	6
Triadimenol-2	0,999	62	8	13
Trialat	0,999	62	17	20



Naziv pesticida	Koeficijent korelacije	Iskorištenje (%) za 10 µg/kg	Preciznost unutar dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg	Preciznost unutar tjedan dana (%) <sup>a</sup> za 10 µg/kg
Triazofos	0,999	55	15	18
Tribufos	0,999	84	18	22
Triciklazol	0,999	77	11	13
Trifenilmetan	0,999	75	15	18
Trifloksistrobin	0,999	63	12	14
Triflumizol	0,999	79	7	7
Trifluralina	0,999	76	4	5
Tritikonazol	0,999	77	10	15
Vinklozolin	0,999	60	11	15

<sup>a</sup> Izračunato na temelju RSD vrijednosti (n=5).

263 od praćenih 300 pesticida u koncentraciji od 10 µg/kg pokazuju iskorištenje unutar dozvoljenog raspona prema propisu SANTE [130], a samo 1,3 % ispitivanih pesticida (difenokonazol-2, cipermetrin-2, terbacil i monokrotofos) imaju vrijednost iskorištenja veću od 120 %. Pesticidi poput ometoata, tiabendazola, fluvalinata-2, baskalida, fenvalerata, nikotina, propargita, piretrina i ciprokonazola-2 imaju niža iskorištenja, i to u rasponu između 28 % i 58 %, što se može usporediti s literaturnom referencom [49] gdje su ti pesticidi određivani tekućinskom kromatografijom koja je za njih vjerojatno prikladnija tehnika analize. Samo je boskalid u navedenoj referenci određen objema tehnikama (tehnikama tekućinske i plinske kromatografije) pri čemu je plinskom kromatografijom ostvareno iskorištenje od 75,6 % (za visoku koncentraciju od 200 µg/kg). Taj podatak zajedno s rezultatom dobivenim ovim istraživanjem upućuje na to da je tekućinska kromatografija evidentno bolji izbor i za boskalid. Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se višekomponentna GC-MS/MS metoda razvijena u ovom radu pokazala vrlo pogodnom za čak 87 % ispitivanih pesticida, uključujući pesticide poput klozolinata i fenobukarbola koji su pokazali bolja iskorištenja u usporedbi s drugim literaturnim referencama [132-135]. Pesticidi koji su bazirani na triazolu (bitertanol, ciprokonazol-1, miokobutanil, penkonazol i triadimenol) pokazali su bolje iskorištenje u usporedbi s iskorištenjima pronađenim u dostupnoj literaturi [136].

Ako pri analizi pesticida u realnom uzorku postoji slučaj nekih pesticida čije je iskorištenje ili RSD izvan ciljnog raspona, za kvantifikaciju tih pesticida koristi se metoda standardnog dodatka što je prema propisu SANTE ujedno i alternativni pristup metodi umjeravanja u matici [130].

#### **4.1.4.4. UTJECAJ MATICE**

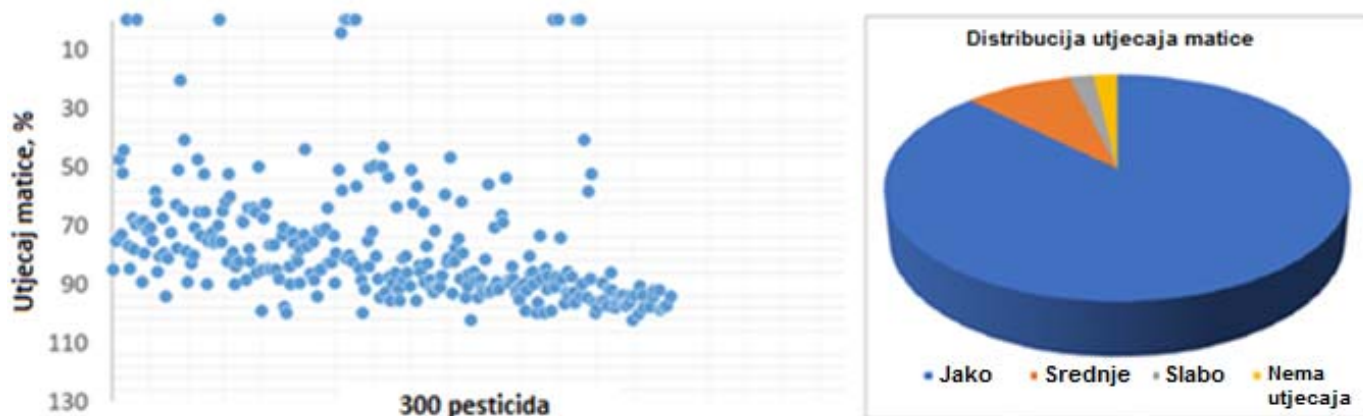
Utjecaj matice uzorka procijenjen je za sve ispitivane spojeve računanjem omjera između nagiba dobivenih za umjerne krivulje pripremljene sa standardima otopljenim u otapalu i nagiba iz umjerne krivulje u matici. Korištenje umjerne krivulje u matici radi se zbog kompenzacije utjecaja matice na ispitivane pesticide. Poznato je da utjecaj matice predstavlja jedan od glavnih nedostataka MS/MS metoda, što dovodi do toga da je kvantitativno određivanje pesticida u uzorku u nekim slučajevima problematično [2, 137]. U plinskoj kromatografiji utjecaj matice uzorka pripisuje se prisutnosti aktivnih mjesta unutar injektorske jedinice koji uzrokuju razlike u odzivima za promatrane analite u otapalu u odnosu na odzive promatranih analita u matici (smanjenje ili pojačavanje odziva). Prisutnost matice u ekstraktu injektiranog uzorka može blokirati aktivna mjesta u injektorskoj jedinici, smanjiti toplinski stres za nestabilne spojeve, spriječiti toplinsku razgradnju/ adsorpciju analita te u konačnici prolaz više analita u kolonu što ima značajan utjecaj na vrijednosti iskorištenja [1, 53].

Utjecaj matice može biti vrlo varijabilan, ovisno o specifičnoj kombinaciji analita u određenoj matici i koncentracijskoj razini. S obzirom na raznolikost slučaja, ne može se predvidjeti specifična kombinacija analita i matice, trebaju se primjenjivati dostupni alati kako bi se smanjio njezin učinak na konačne rezultate. Mali utjecaji matice (smanjenje ili pojačavanje odziva od 0-20 %) zanemarivi su. Međutim, ako pesticidi „pate“ od srednjeg (smanjenje ili pojačavanje odziva od 20-50 %) ili jakog (smanjenje ili pojačavanje >50 %) utjecaja matice, potrebno je koristiti određene metode za prevladavanje njenog utjecaja. Najčešći način izbjegavanja utjecaja matice u GC-MS/MS-u je korištenje umjeravanja u matici [49].

Utjecaj matice izračunava se jednadžbom za utjecaj matice (ME):

$$ME(\%) = \left(1 - \frac{\text{nagib umjerne krivulje u matici}}{\text{nagib umjerne krivulje u otapalu}}\right) \times 100 \quad 1.5.$$

S obzirom na gore navedenu jednadžbu, negativne i pozitivne vrijednosti ME znače smanjenje i pojačanje uzrokovano maticom uzorka. Vrijednosti ME su izračunate za prisutne analite u eksperimentalnoj metodi i vrijednosti su grafički prikazane na **Slici 17**. Kao što se može vidjeti većina pesticida u uzorcima čaja „pate“ od jakog utjecaja matice.



**Slika 17.** Utjecaj matice/% za ispitivane pesticide u čaju

Znajući da je priroda utjecaja matice prilično različita, dobivene vrijednosti ME samo su relativni pokazatelj stupnja smanjenja ili povećanja odziva. Većina ispitivanih pesticida pokazala je povećanje signala, ali ovo nije neko generalno pravilo i fiksna vrijednost upotrebljiva za sve analite jer je utjecaj interferencija iz matice bio različit za svaki spoj. Matica nije bitno utjecala na heksaklorobenzen i oksiklordan jer je promjena signala manja od 20 %. Spojevi kao što su 4,4'-DDE, trans-klordan, cis-klordan, heptaklor, 2,4'-DDE, diklobenil, beta-HCH, beta-endosulfan, bifenil, klortal-dimetil, alfa-endosulfan, pentakloranisol i mireks pokazuju srednje pojačanje signala (20-50 %). 89 % spojeva poput bendiocila, diklofluanida, piretrina, fenoksikarba, famoksadona, folpeta, etoksazola, bromukonazol-1, karbarila, bifenoksa, fenvalerat-2 i fluridona pokazali su najveće pojačanje signala. Samo diklorvos pokazuje smanjenje signala. Ova činjenica o pojačanju signala ide u

korist zahtjevima za što niže granice kvantitativnosti, posebice za ovako mali volumen injektiranja.

Rezultati dobiveni umjeravanjem u matici pokazali su da je to neophodan način rada za točnu kvantifikaciju GC-MS/MS tehnikom rada. Osim svih navedenih rezultata, važno je uzeti u obzir i činjenicu da su dobiveni utjecaji matice za određeni pesticid bili slični onima dobivenim za različite matice uzorka (zeleni čaj, crveni čaj, crni čaj, kamilica) [52]. Budući da se u ovom radu primjenjuje validirana metoda za različite vrste uzoraka čaja i biljnih infuzija, ova činjenica uvelike ide u prilogu povećanoj primijeni ove metode.

#### ***4.1.4.5. USPOREDBA PREDLOŽENE METODE S DRUGIM METODAMA DOSTUPNIM U LITERATURNIM REFERENCAMA***

Tekućinska i plinska kromatografija vezane s tandemskim spektrometrima masa (LC-MS/MS i GC-MS/MS) metode su koje u kombinaciji s QuEChERS kao metodom pripreme uzoraka nalaze široku primjenu za analizu ostataka pesticida. Trošak samog LC-MS/MS instrumenata kao i njegov ukupni trošak (TCO)<sup>49</sup> zajedno s održavanjem cjenovno je gotovo dvostruko veći u usporedbi s onim kod GC-MS/MS. To je ujedno jedan od glavnih razloga zbog kojeg je GC-MS/MS odabran kao ciljna tehnika za razvoj metode.

Nema mnogo literaturnih referenci s GC-MS/MS metodom određivanja pesticida u čaju i uzorcima biljnih infuzija zbog složenosti matice, poteškoća s ekstrakcijom i u konačnici s određivanjem analita. U ovom istraživanju razvijena je vrlo jednostavna i robusna GC-MS/MS metoda za određivanje 300 pesticida u čaju i uzorcima biljnih infuzija, vodeći računa o troškovima i potencijalnoj konkurentnosti laboratorija na tržištu.

U **Tablici 8** dana je usporedba različitih postupaka pripreme uzoraka i drugih instrumentalnih parametara plinske kromatografije (kapilarna kolona, temperaturni program pećnice, injektor, protok) korištenim u analizama ostataka pesticida u uzorcima čaja i žitarica [55, 138-143] s metodom razvijenom u ovom radu s ciljem lakšeg uočavanja razlika u metodama.

---

<sup>49</sup> Engl. *Total cost of ownership*

**Tablica 8.** Usporedba predložene metode s ostalim literaturnim referencama

Priprema uzoraka	Kapilarna kolona	Temperaturni program pećnice	Protok	Injektor	Referenca
<b>Modificirani QuEChERS (PSA, GCB)</b>	<b>Rxi-5Sil MS (30 m, 0,25 µm, 0,25 mm)</b>	<b>40 °C (1 min); 40 °C /min do 125 °C; 8 °C /min do 300 °C (7 min)</b>	<b>1,7 mL/min, konstantana linearna brzina</b>	<b>Splitless</b>	<b>predložena metoda</b>
Modificirani QuEChERS (PSA, C18)	VF-1701ms (30 m, 0,25 µm, 0,25 mm)	40 °C (1 min); 40 °C/min do 120 °C; 5 °C/min do 240 °C; 12 °C/mi do 300 °C (6 min)	1 mL/min, konstantan protok	Splitless	[55]
Ekstrakcija: acetonitril + NaCl Pročišćavanje: SPE Florisil MEGA BE-SI kolonica	HP-5MS (30 m, 0,25 µm, 0,25 mm)	100 °C (1 min); 20 °C/min do 200 °C (1 min); 5 °C/min do 220 °C (1min); 30 °C/min do 250 °C (1 min); 5 °C/min do 300 °C (2 min)	1,5 mL/min, konstantan protok	Splitless	[138]
Modificirani QuEChERS upotrebom nanocijevčica višeslojnog ugljika i disperzivnom čvrstofaznom ekstrakcijom	VF-5MS (60m, 0,25 µm, 0,25 mm)	50 °C (3 min); 25 °C/min do 150 °C; 3 °C/min do 210 °C; 8 °C/min do 28 °C (20 min)	1,2 mL/min, konstantan protok	Temperaturno programabilno isparavanje	[139]
Ubrzano ekstrahiranje otapalom, a zatim pročišćavanje pomoću gel permeacijske kromatografije	HP-5MS (30 m, 0,25 µm, 0,25 mm)	60 °C (1 min); 30 °C/min do 200 °C (1 min); 15 °C/min do 280 °C (7 min)	1,0 mL/min, konstantan protok	Splitless	[140]
Ekstrakcija s acetonitril i pročišćavanje sa SPE kolonicama	VF-1701ms (30 m, 0,25 µm, 0,25 mm)	40 °C (1 min); 30 °C/min do 250 °C; 10 °C/min do 300 °C (5 min)	1,2 mL/min, konstantan protok	Splitless	[141]
QuEChERS	VF-5MS (30m, 0,25 µm, 0,25 mm)	60 °C (1 min); 200 °C/min do 250 °C (10 min)	1,2 mL/min, konstantan protok	Temperaturno programabilno isparavanje	[142]
Ekstrahiranje acetonitrirom, a zatim pročišćavanje pomoću gel permeacijske kromatografije	DB-1701ms (30 m, 0,25 µm, 0,25 mm)	40 °C (1min); 30 °C/min fo 130 °C; 5 °C/min do 250 °C; 10 °C/min do 300 °C (5 min)	1,2 mL/min, konstantan protok	Splitless	[143]

Bez obzira što se sve metode spomenute u **Tablici 8** razlikuju po izvedbi od metode predložene u ovom radu, predložena metoda ima određene prednosti s obzirom na broj ciljnih pesticida u samo jednoj metodi, broju analiziranih realnih uzoraka, vremenu analize, volumenu injektiranja i parametre validacije metode poput linearnosti i LOQ. Sve te prednosti u usporedbi s drugim metodama navedene su u **Tablici 9**. Svi navedeni parametri pokazuju prikladnost metode predložene u ovom radu za višekomponentnu analizu u čajevima i biljnim infuzijama za regulatornu i rutinsku kvalifikaciju i kvantifikaciju ostataka pesticida.

**Tablica 9.** Usporedba rezultata predložene metode s ostalim literaturnim referencama

Broj pesticida u metodi	Metoda	Matica	Linearnost	Koncentracija; Iskorištenje (RSD)	LOQ	Vrijeme analize	Volumen injektiranja	Broj realnih uzoraka	Referenca
<b>300</b> u samo jednoj metodi	<b>GC-MS/MS</b>	<b>137 čajeva i biljnih infuzija</b>	<b>&gt;0.999</b>	<b>10 µg/kg; 70 %-120 % (&lt;20 %)</b>	<b>&lt;50 µg/kg (za 90% pesticida)</b>	<b>28 min</b>	<b>0,6 µL</b>	<b>1466 uzoraka</b>	<b>predložena metoda</b>
200 pesticida	GC-MS/MS	3 različite žitarice	>0.99	100 µg/kg; 70 %-120 % (<20 %)	5-50 µg/kg	38 min	1 µL	10 uzoraka	[55]
8 pesticida	GC-MS	Zeleni čaj	>0.995	100-500 µg/kg ; 77-114 % (≤16 %)	15-30 µg/kg	40 min	1 µL	N/A	[138]
78 pesticida	GC-MS/MS	N/A	>0.99	50-100 µg/kg; 70 %-120 % (<20 %)	N/A	60 min	5 µL	55 uzoraka	[139]
33 pesticida	GC-MS	1 čaj	N/A	50 µg/kg; 70 %-120 % (<20 %)	N/A	18 min	1 µL	1 uzorak	[140]
490 pesticida u 6 metoda (otprilike po 90 komponenti u jednoj grupi)	GC-MS	4 različite vrste čaja	N/A	10-1000 µg/kg; 60 %-120 % (za 94 % pesticida)	N/A	40 min	1 µL	N/A	[141]
101 pesticid	GC-MS/MS	Svježi listovi čaja	>0.99	50 i 1000 µg/kg; 70 %-120 % (<20 %)	1.1-25.3 µg/kg	40 min	5 µL	N/A	[142]
405 pesticida u 3 metode (otprilike po 90 komponent u jednoj grupi) 96 pesticida	GC-MS/MS	Žitarice	N/A	12,5 – 37,5 µg/kg; 42-132 % (<38 %)	N/A	35 do 37 min	1 µL	N/A	[143]

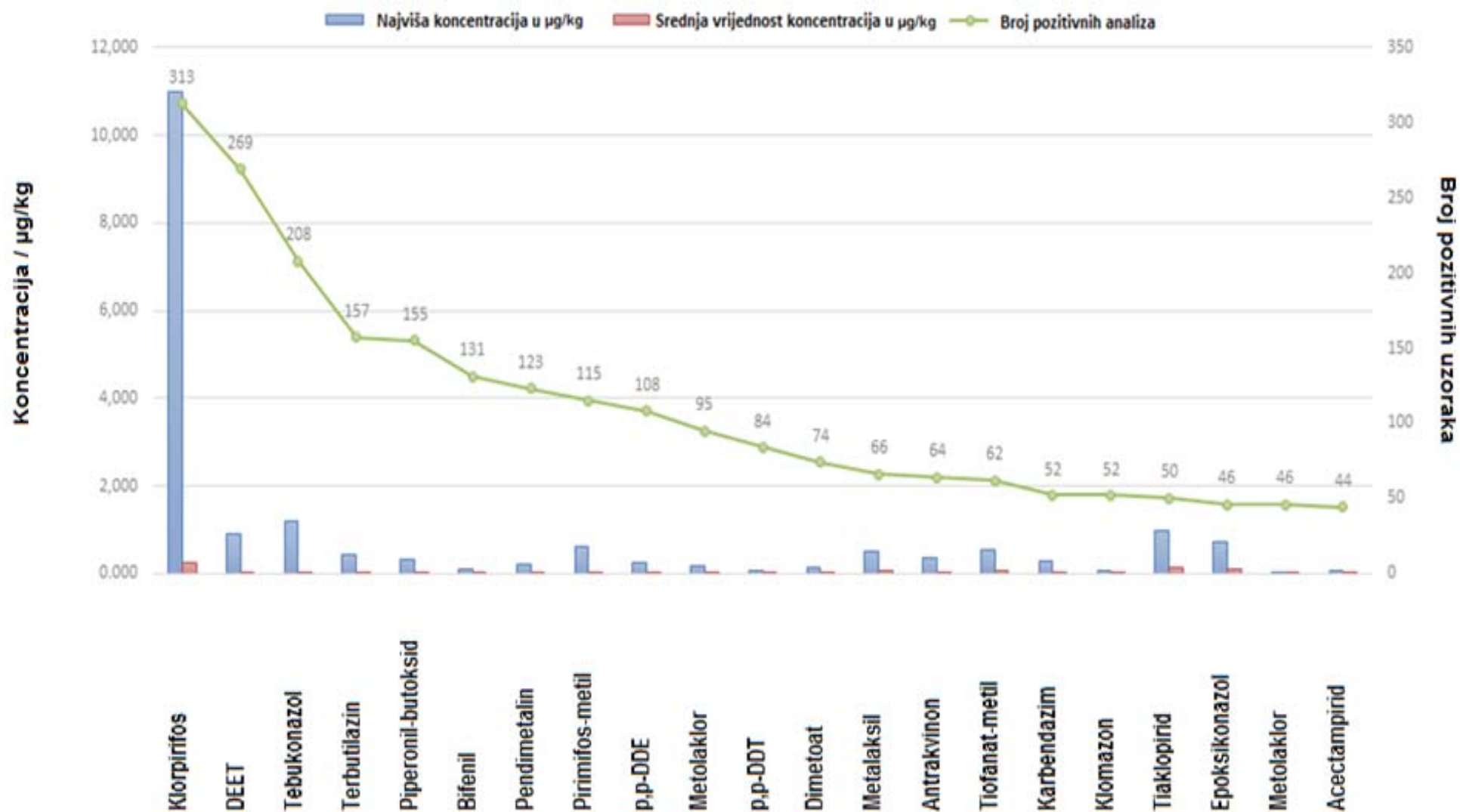
Ukupno vrijeme analize predložene metode kraće je i do 30 % u usporedbi s drugim metodama što znači smanjenje potrošnje plina nosioca (helija) i plina potrebnog za rad kolizijske ćelije (argona) te dulji vijek trajanja filamenata potrebnih za izbijanje elektrona u ionskom izvoru. Volumen injektiranja predložene metode je manji od 40 % do 88 % u usporedbi s ostalim referentnim metodama, što dovodi i do smanjenja ukupnog troška održavanja uređaja, jer je mnogo duži radni vijek trajanja inserata (umetaka), kapilarne kolone, kvadripolnog i elektronskog multiplikatora.

## **4.2. ANALIZA OSTATAKA PESTICIDA U ČAJU I BILJNIM INFUZIJAMA**

### **4.2.1. ANALIZA OSTATAKA PESTICIDA U REALNIM UZORCIMA**

Validirana metoda za identifikaciju i kvantifikaciju ostataka pesticida upotrebljena je za različite vrste uzoraka čaja dobivenih od hrvatskog proizvođača čaja. Kako bi se osigurala kvaliteta rezultata i procijenila stabilnost predložene metode, provedena je interna kontrola kvalitete na svakoj skupini uzoraka. Za ispitivanje izvedivosti predložene metode za rutinsku identifikaciju i kvantifikaciju ostataka pesticida u stvarnim uzorcima analizirano je 1466 uzoraka za ciljne analite, a 21 pesticid je detektiran u više od 3 % ukupno analiziranih uzoraka kao što je prikazano na **Slici 18**.

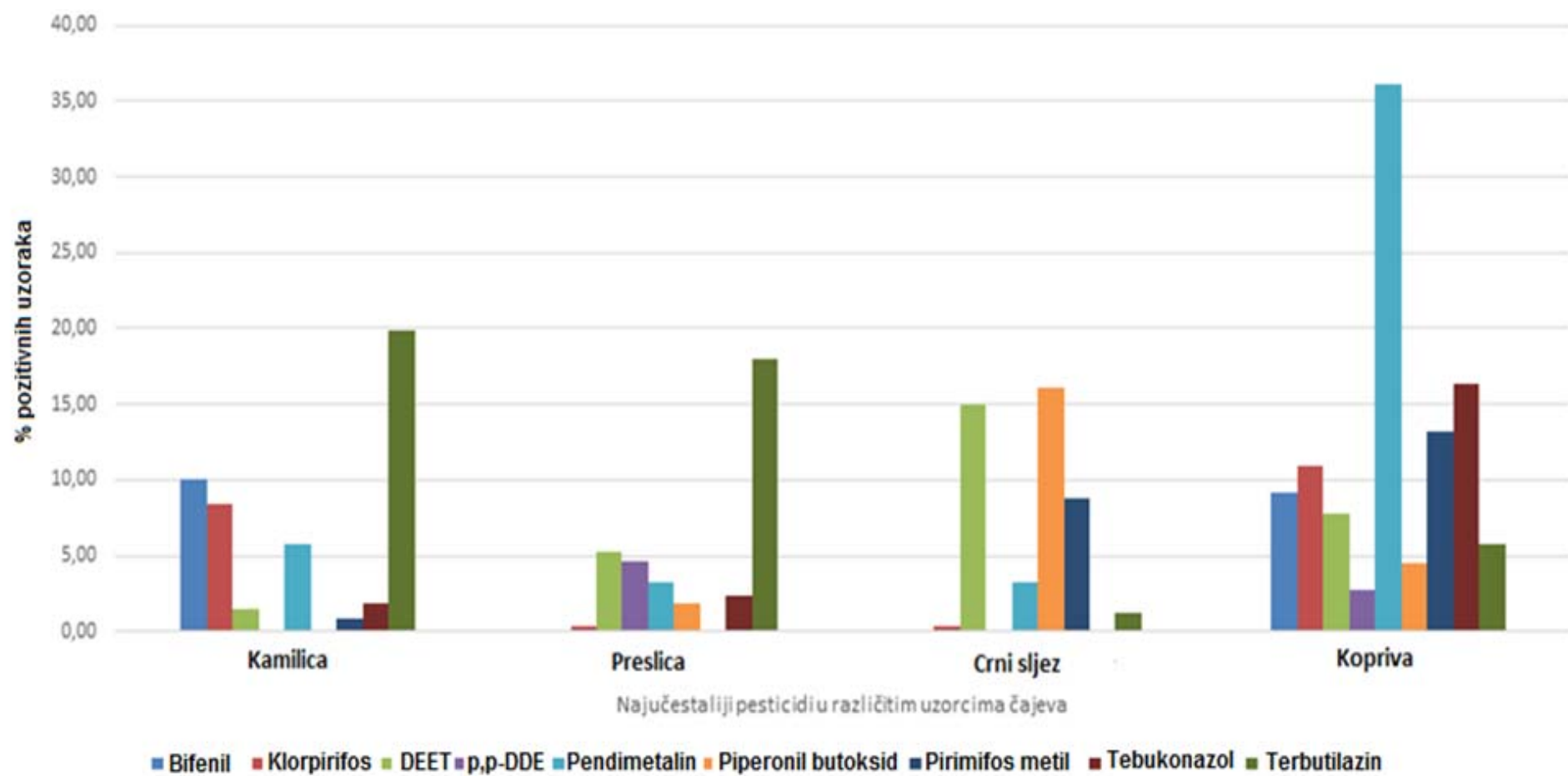




Slika 18. Maksimalna razina ostatka pesticida, prosječna razina svih mjenjenih realnih uzoraka i broj pozitivnih uzoraka na ciljne pesticide

Među detektiranim pesticidima klorpirifos, DEET, tebukonazol, terbutilazin, piperonil butoksid, bifenil, pendimetalin, pirimifos-metil i 4,4'-DDE otkriveni su više od 100 puta i ti pesticidi su uzeti u daljnje razmatranje. Zanimljivo je istaknuti da su 1466 analiziranih uzoraka čajeva uključivali 135 različitih biljnih vrsta, od kojih su samo 4 vrste bile najviše zagađene s navedenih 9 pesticida: 10,0 % pozitivnih uzoraka bifenila i 19,9 % pozitivnih uzoraka tertbutilazina su uzorci kamilice; 10,9 % klorpirifosa, 13,1 % pirimifos-metila, 16,4 % tebukonazola i 36,0 % pozitivnih uzoraka pendimetalina su uzorci biljke kopriva; 14,9 % DEETa i 16,1 % pozitivnih uzoraka piperonil-butoksida su uzorci crnog sljeza; i 16,0 % pozitivnih uzoraka tertbutilazina su uzorci preslice kao što je prikazano na **Slici 19**.

Ovaj nalaz potvrđuje i činjenica da ove matice uzoraka biljnih infuzija imaju najvišu maksimalno dozvoljenu razinu ostataka zagađivala u EU i sadrže više od pet pesticida po uzoraku [46]. Takav rezultat potvrđuje stalnu potrebu za razvojem novih, prikladnih, višekomponentnih i pouzdanih metoda ekstrakcije i određivanja ostataka pesticida. Uz vrste biljnih infuzija važno je naglasiti geografsko podrijetlo biljaka koje su najviše zagađene ovim pesticidima. U Bugarskoj je uzgojeno više od 90 % izmjerenih uzoraka koprive, u Hrvatskoj je uzgojeno više od 50 % uzoraka kamilice i preslice dok je svih 100 % uzoraka crnog sljeza s područja Hrvatske.



Slika 19. Distribucija većine predstavljenih pesticida u pozitivnim uzorcima

### **4.3. PROCJENA RIZIKA NA LJUDSKO ZDRAVLJE**

#### **4.3.1. IZLOŽENOST PESTICIDIMA I PROCJENA RIZIKA NA LJUDSKO ZDRAVLJE**

S obzirom da su spomenuti pesticidi (klorpirifos, DEET, tebukonazol, terbutilazin, piperonil butoksid, bifetil, pendimetalin, pirimifos-metil i 4,4'-DDE) najčešće dokazani u 1466 analiziranih uzoraka čajeva, upravo su oni odabrani za daljnji izračun procjene rizika za ljudsko zdravlje. Izloženost određenim štetnim tvarima u ovisnosti je o udjelu konzumiranja i koncentracije štetne tvari te može biti kronična ili akutna. Dobiveni podatci su uspoređeni s toksikološkim referentnim vrijednostima. U smislu sigurnosti hrane, sigurna hrana je ona kod koje procijenjeni unos ostataka pesticida ne prelazi ADI (prihvatljivi dnevni unos) ili ARfD (akutnu referentnu dozu) [124] te su odgovarajuće vrijednosti navedene u **Tablici 10**.

**Tablica 10.** Ulazni parametri za izračun procjene rizika na ljudsko zdravlje

<b>Pesticid</b>	<b>ADI (mg/kg bw)</b>	<b>ARfD (mg/kg bw)</b>	<b>Izvor za ADI, ARfD i MRL</b>	<b>Najviša detektirana koncentracija (µg/kg)</b>	<b>Srednja vrijednost za sve detektirane koncentracije (µg/kg)</b>
Klorpirifos	0,001	0,005	EFSA 2014, EU baza pesticida	10,996	0,258
DEET	-	-	-	0,899	0,025
Tebkonazol	0,030	0,030	EFSA 08, EU baza pesticida	1,213	0,043
Terbutilazin	0,040	0,080	EFSA 11, EU baza pesticida	0,414	0,020
Piperonil-butoksid	0,200	-	WHO, JMPR baza	0,324	0,016
Bifenil	0,038	-	WHO1999, EU baza pesticida	0,094	0,006
Pendimetalin	0,125	1,000	Dir 03/31, EU baza pesticida/ WHO, JMPR baza	0,207	0,013
Pirimifos-metil	0,040	0,150	EFSA 05, EU baza pesticida	0,626	0,040
4,4'-DDE	0,010	-	JMPR 2000, EU baza pesticida	0,245	0,017

Za procjenu akutnog ili kratkoročnog rizika za zdravlje potrošača (AHI<sup>50</sup>) važno je znati procjenu kratkotrajnog unosa (ESTI<sup>51</sup>) i ARfD vrijednosti, dok se procjena kroničnog ili dugoročnog rizika zdravlja potrošača (kvocijent zdravstvenog rizika, HQ<sup>52</sup>) temelji na procijenjenom dnevnom unosu (EDI<sup>53</sup>) i ADI.

EDI za potrošnju čaja ili biljnih infuzija izračuna se na temelju vrijednosti dobivenih iz monitoringa pesticida u nepoznatim uzorcima. Mjerenje ostataka pesticida je jedan od načina za izračunavanje vrijednosti izloženosti tom pesticidu i omogućava izračun procjene rizika.

Odgovarajuće formule slijede [144]:

$$ESTI = \frac{\text{najviša detektirana koncentracija} \times \text{konzumacija hrane}}{\text{tjelesna težina}} \quad 1.6.$$

$$aHI = \frac{ESTI}{ArfD} \times 100\% \quad 1.7.$$

$$EDI = \frac{\text{srednja vrijednost koncentracije} \times \text{konzumacija hrane}}{\text{tjelesna težina}} \quad 1.8.$$

$$HQ = \frac{EDI}{ADI} \times 100\% \quad 1.9.$$

Za precizniju procjenu, ARfD i ADI se izražavaju kao postotak dnevnog unosa za osobe tjelesne težine (bw)<sup>54</sup> 60 kg. Kvocijent zdravstvenog rizika je upotrebljen za procjenu ne-kancerogenog zdravstvenog rizika za opasne tvari u konzumaciji hrane. HQ niži od 100 % prihvatljiv je rizik za ljudsko zdravlje, za razliku od slučaja kada je viši od 100 % [145]. Za procjenu rizika izloženosti potrošača na ostatak pesticida, procijenjeni dnevni udjeli su izraženi kao postotci vrijednosti ArfD i ADI za ispitane pesticide [146] i daljnju procjenu [147]. Konzumacija čaja u Hrvatskoj je 0,18 g/dan [148].

Izlaganje pesticidima putem hrane izračunato je na temelju podataka o konzumaciji i tjelesnoj masi, te podataka iz monitoringa ostataka pesticida (najveća koncentracija i prosječna koncentracija). Rezultati su prikazani u **Tablici 11**.

<sup>50</sup> Engl. *Acute Hazard Index*

<sup>51</sup> Engl. *Estimated Short-Term Intake*

<sup>52</sup> Engl. *Hazard Index*

<sup>53</sup> Engl. *Estimated Daily Intake*

<sup>54</sup> Engl. *Body weight*

**Tablica 11.** Akutni i kronični rizik s obzirom na prosječnu dnevnu konzumaciju čaja zagađenog pesticidima u Hrvatskoj

Pesticid	Akutni rizik			Kronični rizik		
	ESTI (mg kg <sup>-1</sup> dan <sup>-1</sup> )	ARfD (mg/kg bw)	aHI (%)	EDI (mg kg <sup>-1</sup> dan <sup>-1</sup> )	ADI (mg/kg bw po danu)	HQ (%)
Klorpirifos	3,2988·10 <sup>-5</sup>	0,005	0,6598	7,7288·10 <sup>-7</sup>	0,001	0,0773
DEET	0,2697·10 <sup>-5</sup>	-	-	0,7390·10 <sup>-7</sup>	-	-
Tebkonazol	0,3638·10 <sup>-5</sup>	0,030	0,0121	1,2872·10 <sup>-7</sup>	0,030	0,0004
Terbutilazin	0,1241·10 <sup>-5</sup>	0,080	0,0016	0,5862·10 <sup>-7</sup>	0,040	0,0001
Piperonil-butoksid	0,0971·10 <sup>-5</sup>	-	-	0,4660·10 <sup>-7</sup>	0,200	0,0000
Bifenil	0,0281·10 <sup>-5</sup>	-	-	0,1905·10 <sup>-7</sup>	0,038	0,0000
Pendimetalin	0,0620·10 <sup>-5</sup>	1,000	0,0001	0,3781·10 <sup>-7</sup>	0,125	0,0000
Pirimifos-metil	0,1878·10 <sup>-5</sup>	0,150	0,0013	1,2066·10 <sup>-7</sup>	0,040	0,0003
4,4'-DDE	0,0734·10 <sup>-5</sup>	-	-	0,5080·10 <sup>-7</sup>	0,010	0,0005

Za kratkotrajnu procjenu rizika, sve ESTI vrijednosti su puno manje od ARfD vrijednosti. Nadalje, najveći rizik potječe od klorpirifosa s izračunatih aHI 0,6598 %. Svi aHI su izrazito mali, što znači da je zanemariv kratkotrajni ili akutni rizik od izloženosti navedenim pesticidima putem konzumacije čaja. Međutim, u dugoročnoj procjeni rizika, indeksi rizika (HQ) bili su značajno niži od aHI, što ukazuje da kronični rizik od izloženosti pesticidima putem konzumacije čaja nije potrebno dalje razmotriti.

Topljivost u vodi je jedan od ključnih fizikalno-kemijskih parametara (**Tablica 3**) koji utječu na udio prijenosa pesticida s biljke u biljnu infuziju, jer je voda najvažnija za prijenos pesticida prilikom konzumacije čaja. Svi prikazani izračuni se temelje na najlošijem scenariju prijenosa pesticida u infuziju, no ukoliko se želi napraviti precizniji izračun potrebno je odrediti udio prijenosa, posebice za pesticide topivije u vodi. Klorpirifos, pesticid dokazan u realnim uzorcima u najvećoj količini, ima topljivost u vodi  $< 1$  mg/L i koeficijent raspodjele *n*-oktanol/voda ( $\log K_{ow}$ ) = 4,7 [149] što ide u prilog tome da on ne predstavlja neku posebnu opasnost za ljudsko zdravlje. Naime, pesticidi s manjom topljivosti u vodi i visokim  $K_{ow}$  ne prelaze u čajnu infuziju [138] pa je to dodatan pokazatelj da se može zanemariti kronični rizik od izlaganja pesticidima putem konzumacije čaja i ostalih biljnih infuzija.



## 5. ZAKLJUČCI

- Razvijena je i validirana ekonomična, brza i jednostavna, višekomponentna metoda za određivanje i kvantifikaciju 300 pesticida u uzorcima čaja i biljnim infuzijama na temelju QuEChERS postupka kombiniranog s GC-MS/MS instrumentalnom tehnikom. Metoda s vremenom trajanja analize od 28 minuta sa samo 0,6  $\mu\text{L}$  volumena injektiranja uspješno je primijenjena na analizu komercijalnih čajeva i biljnih infuzija što je ujedno velika prednost i novost ove analitičke metode. Na ovaj način su troškovi rada i održavanja znatno smanjeni, posebice u pogledu pripreme uzoraka, injektorskog dijela, životnog vijeka kapilarne kolone, filamenata, kvadripola i detektora.
- Pri optimizaciji parametara GC-MS/MS analitičke metode, na odzive pesticida najviše su utjecali uvjeti injektorske jedinice, dok su ostali instrumentalni parametri imali manji utjecaj na odziv ispitivanih pesticida.
- Točne informacije o vremenu zadržavanja u kombinaciji s MRM prijelazima korištene su za precizno određivanje i kvantifikaciju ciljnih analita te je umjeravanje u matici primijenjeno u svrhu kompenzacije nepovoljnog utjecaja matice. Sveukupna učinkovitost metode je zadovoljavajuća za većinu ciljnih pesticida. Koeficijent korelacije ( $R^2$ ) za 91 % pesticida  $> 0,999$  za raspon koncentracija iz umjernog pravca od 2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  do 50  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , a LOQ je između 0,05  $\mu\text{g}/\text{kg}$  i 135  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Iskorištenja za 88 % pesticida pri 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$  su u rasponu od 70 do 120 % što ukazuje na zadovoljavajuću točnost metode.
- Utjecaj matice uzorka na rezultat određen je iz omjera nagiba umjerne krivulje pojedinog pesticida u matici uzorka (trputac) i čistom otapalu. Većina ispitivanih pesticida pokazala je povećanje signala, ali ovo nije neko generalno pravilo i fiksna vrijednost upotrebljiva za sve analite jer je utjecaj interferencija iz matice bio različit za svaki spoj.
- 174 pesticida od 300 ispitivanih pesticida pronađeno je u 1466 analiziranih uzoraka čaja i biljnih infuzija pri čemu su dobiveni podatci o najvećoj prisutnosti sljedećih pesticida: klorpirifosa, DEET-a, tebukonazola, terbutilazina, piperonil butoksida, bifenila, pendimetalina, pirimifos-metila i 4,4'-DDE-a. Upravo za navedene, najčešće otkrivene pesticide napravljen je izračun procjene za akutni i kronični rizik na ljudsko

zdravlje prilikom izlaganja pesticidima putem konzumacije čaja i biljnih infuzija. Dobivene vrijednosti za aHI bile su izrazito niske, što znači da je zanemariv akutni rizik. U dugoročnoj procjeni rizika, indeksi rizika (HQ) bili su značajno niži od aHI vrijednosti, što ukazuje da kronični rizik od izloženosti pesticidima putem čaja i konzumacije biljnih infuzija nije potrebno dalje razmatrati.

- Veliki broj pesticida unutar iste metode, visoka točnost i preciznost, jednostavna priprema uzoraka čine ovu metodu pogodnom za komercijalnu primjenu u ekonomičnoj kontroli kvalitete čaja i biljnih infuzija.

## 6. LITERATURA

1. C. Cabrera, R. Artacho, R. Gimenez, Beneficial effects of green tea—a review, *J. Am. Coll Nutr.* **25** (2006) 79–99.
2. G. Chen, P. Cao, R. Li, A multi-residue method for fast determination of pesticides in tea by ultra performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry combined with modified QuEChERS sample preparation procedure, *Food Chem.* **125** (2011) 1406-1411.
3. F. Kamel, J. A. Hoppin, Association of pesticide exposure with neurologic disfunction and disease, *Environ. Health Persp.* **112** (2004) 950–958.
4. C. Lu, X. Liu, F. Dong, J. Xu, W. Song, C. Zhang, Simultaneous determination of pyrethrins residues in teas by ultra-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **678** (2010) 56-62.
5. T. Karak, R. M. Bhagat, Trace elements in tea leaves, made tea and tea infusion: A review. *Food Res Int* **43** (2010) 2234–2252.
6. *Compendium of Guidelines for Tea (Camellia sinensis)*, 2016, Tea and Herbal Infusions Europe
7. A. Matkowski, Plant in vitro culture for the production of antioxidants--a review., *Biotechnol Adv* **26** (2008) 548-560.
8. J. N. Wu, *Review on 'Cha Ching'*. Agriculture Press, Beijing, 1987.
9. <http://www.thie-online.eu/herbal-infusions/herbal-materials/> (pristup 18.06.2017.)
10. M. K. Meegahakumbura, M. C. Wambulwa, M.-M. Li, K. K. Thapa, Y.-S. Sun, M. Möller, J.-C. Xu, J.-B. Yang, J. Liu, B.-Y. Liu, D.-Z. Li, L.-M. Gao, Domestication Origin and Breeding History of the Tea Plant (*Camellia sinensis*) in China and India Based on Nuclear Microsatellites and cpDNA Sequence Data, *Front. Plant Sci.* **8** (2018) 1-12.
11. H. M. Mutharasan, N. Ahmad, Tea polyphenols: prevention of cancer and optimizing health, *Am J Clin Nutr* **71** (2000) 1698S-1702S.
12. H. Wagner, *Pharmazeutische Biologie Bd 2.*, Drogen und ihre Inhaltsstoffe, Stuttgart, 1999.
13. V. R. Sinija, H. N. Mishra, Green tea: Health benefits, *J Nutr Environ Med* **17** (2008) 232-242.
14. K. Toplak-Galle, *Hrvatsko ljekovito bilje*, Mozaik knjiga, Zagreb, 2001.

15. L. Rubió, M.-J. Motilva, M.-P. Romero, Recent Advances in Biologically Active Compounds in Herbs and Spices: A Review of the Most Effective Antioxidant and Anti-Inflammatory Active Principles, *Food Sci Nutr.* **53** (2013) 943-953.
16. T. O. Cheng, All teas are not created equal. The chinese green tea and cardiovascular health, *Int J Cardiol.* **108** (2006) 301-308.
17. V. R. Preedy, *Herbal Teas: A Focus on Antioxidant Properties, Tea in Health and disease prevention*, Elsevier, London, 2013.
18. S. Basgel, S. B. Erdemoglu, Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey, *Sci Total Environ.* **359** (2006) 82-89.
19. M. S. Pint., Tea – a new perspective on health benefits. *Food Res Int* **53** (2013) 558-567.
20. Ž. Rakovac, *Poziv na čaj*, Algoritam, Zagreb, 2010.
21. *THIE Inventory List of Herbals Considered as Food*, 2016, Tea and Herbal Infusions Europe
22. *Insecticides and environmental pesticide control-Chapter 6*, U.S. Government Publishing Office, SAD, 2012.
23. D. Pimentel, L. McLaughlin, A. Zepp, B. Lakitan, T. Kraus, P. Kleinman, F. Vancini, W. J. Roach, E. Graap, W. S. Keeton, G. Selig, Environmental and economic effects of reducing pesticide use in agriculture, *Agric Ecosyst Environ.* **46** (1993) 273-288.
24. M. Barriada-Pereira, M. J. González-Castro, S. Muniategui-Lorenzo, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez, E. Fernández-Fernández, Determination of 21 organochlorine pesticides in tree leaves using solid-phase extraction clean-up cartridges, *J Chromatogr A.* **1061** (2004) 133-139.
25. A. McAfee, A brief history of pesticides, *American Bee Journal* **157** (2017) 781-783.
26. C. Bolognesi, Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies, *Mutat Res.* **543** (2003) 251-272.
27. <http://www.alanwood.net/pesticides/> (pristup 22.09.2017.)
28. R. Jayaraj, P. Megha, P. Sreedev, Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment, *Interdiscip Toxicol.* **9** (2016) 90–100.
29. M. W. Aktar, D. Sengupta, A. Chowdhury, Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards, *Interdiscip Toxicol.* **2** (2009) 1–12.
30. P. K. Gupta, Pesticide exposure—Indian scene. *Toxicology* **198** (2004) 83–90.

31. Department of Health and Human Services Centers for Disease Control and Prevention, *Third National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals*, National Center for Environmental Health Division of Laboratory Sciences, Atlanta, 2006.
32. A. Goel, P. Aggarwal, Pesticide Poisoning, *Natl Med J India* **20** (2007) 182–191.
33. J. R. Roberts, J. R. Reighart, *Recognition and Management of Pesticide Poisonings*, sixth edition U. S. Environmental Protection Agency, Washington, 2013.
34. T. K. Sudarshan, Neonicotinoids: Systemic Insecticides and Systematic Failure, *Bull Environ Contam and Toxicol*, **97** (2016) 745–748.
35. L. Timothy, *Pesticide ingredient: neonicotinoids*, Washington State University, 2016.
36. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pccompound?cmd=search>, (pristup 23.03.2017.)
37. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>, (pristup 23.03.2017.)
38. Hrvatski Sabor, *Zakon o zaštiti prirode*, Narodne Novine 80/2013, Zagreb, 2013.
39. Europska komisija, *Uredba Komisije (EU) br. 752/2014 od 24. lipnja 2014. o zamjeni Priloga I. Uredbi (EZ) br. 396/2005 Europskog parlamenta i Vijeća*, Zagreb, 2014
40. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, *Pravilnik o metodama uzorkovanja za provedbu službene kontrole ostataka pesticida u i na proizvodima biljnog i životinjskog podrijetla*, Narodne Novine, Zagreb, 2008.
41. Europska komisija, *Uredba Komisije (EU) br. 788/2012 o koordiniranom višegodišnjem programu kontrole Unije za 2013., 2014. i 2015. godinu radi osiguranja usklađenosti s maksimalnim razinama ostataka pesticida i procjene izloženosti potrošača ostacima pesticida u i na hrani biljnog i životinjskog podrijetla*, Zagreb, 2012.
42. Europska Komisija, *Uredba Komisije (EU) br. 400/2014 o koordiniranom višegodišnjem programu kontrole Unije za 2015., 2016. i 2017. kako bi se osigurala sukladnost s maksimalnim razinama ostataka pesticida i ocijenila izloženost potrošača ostacima pesticida u i na hrani biljnog i životinjskog podrijetla*, Zagreb, 2014.
43. Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja, *Pravilnik o maksimalnim razinama ostataka pesticida u i na hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla*, Narodne Novine, 2008.
44. Savezno ministarstvo za hranu i poljoprivredu, BfR removes anthraquinone from its list of recommendations for food packaging, The German Federal Institute for Risk Assessment, Berlin, 2013.

45. I. S. Jeong, B. M. Kwak, J. H. Ahn, S. H. Jeong, Determination of pesticide residues in milk using a QuEChERS-based method developed by response surface methodology, *Food Chem.* **133** (2012) 473-481.
46. B. Kmellár, P. Fodor, L. Pareja, C. Ferrer, M. A. Martínez-Uroz, A. Valverde, A. R. Fernandez-Alba, Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1215** (2008) 37-50.
47. U. Koesukwiwat, S. J. Lehotay, S. Miao, N. Leepipatpiboon, High throughput analysis of 150 pesticides in fruits and vegetables using QuEChERS and low-pressure gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 6692-6703.
48. A. Wilkowska, M. Biziuk, Determination of pesticide residues in food matrices using the QuEChERS methodology, *Food Chem* **125** (2011) 803-812.
49. S. J. Lehotay, K. A. Son, H. Kwon, U. Koesukwiwat, W. Fu, K. Mastovska, E. Hoh, N. Leepipatpiboon, Comparison of QuEChERS sample preparation methods for the analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 2548-2560.
50. C. Lesueur, P. Knittl, M. Gartner, A. Mentler, M. Fuerhacker, Analysis of 140 pesticides from conventional farming foodstuff samples after extraction with the modified QuEChERS method, *Food Control* **19** (2008) 906-914.
51. S. J. Lehotay, QuEChERS Sample Preparation Approach for Mass Spectrometric Analysis of Pesticide Residues in Foods, *Methods Mol Biol.* **747** (2011) 65-91.
52. A. Lozano, L. Rajska, N. Belmonte-Valles, A. Uclés, S. Uclés, M. Mezcuca, Pesticide analysis in teas and chamomile by liquid chromatography and gas chromatography tandem mass spectrometry using a modified QuEChERS method: Validation and pilot survey in real samples, *J. Chromatogr. A* **1268** (2012) 109-122.
53. M. Anastassiades, S. J. Lehotay, Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and “dispersive solid-phase extraction” for the determination of pesticide residues in produce, *J. AOAC Int.* **86** (2003) 412–431.
54. M. I. Cervera, T. Portolés, E. Pitarch, J. Beltrán, F. Hernández, Application of gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for target and non-target analysis of pesticide residues in fruits and vegetables, *J. Chromatogr. A* **1244** (2012) 168-177.

55. Z. He, L. Wang, Y. Peng, M. Luo, W. Wangb, X. Liu, Multiresidue analysis of over 200 pesticides in cereals using a QuEChERS and gas chromatography–tandem mass spectrometry-based method, *Food Chem.* **169** (2015) 372–380.
56. I. S. Jeong, B. M. Kwak, J. H. Ahn, S. H. Jeong, Determination of pesticide residues in milk using a QuEChERS-based method developed by response surface methodology, *Food Chem.* **133** (2012) 473-481.
57. D. I. Kolberg, O. D. Prestes, M. B. Adaime, R. Zanella, Development of a fast multiresidue method for the determination of pesticides in dry samples (wheat grains, flour and bran) using QuEChERS based method and GC–MS, *Food Chem.* **125** (2011) 1436-1442.
58. J.-Y. Park, J.-H. Choi, A. M. Abd El-Aty, B. M. Kim, J.-H. Oh, J.-A. Do, Simultaneous multiresidue analysis of 41 pesticide residues in cooked foodstuff using QuEChERS: Comparison with classical method, *Food Chem.* **128** (2011) 241–253.
59. S. K. Cho, A. M. Abd El-Aty, J. H. Choi, Y. M. Jeong, H. C. Shin, B. J. Chang, C. Lee, J. H. Shim, Effectiveness of pressurized liquid extraction and solvent extraction for the simultaneous quantification of 14 pesticide residues in green tea using GC, *J Sep Sci.* **10** (2008) 1750-1760.
60. N. Yuan, B. Yu, M. Zhang, J. Zeng, X. Chen, Simultaneous determination of residues of organochlorine and pyrethroid pesticides in tea by microwave assisted extraction solid phase microextraction-gas chromatography, *Se Pu.* **6** (2006) 636-640.
61. H. M. Pylypiw, T. L. Arsenault, C. M. Thetford, M. J. I. Mattina, Suitability of Microwave-Assisted Extraction for Multiresidue Pesticide Analysis of Produce, *J. Agric. Food Chem.* **45** (1997) 3522–3528.
62. M. Arakawa, H. Sano, Y. Baba, M. Ushitani, I. Kato, Multiresidue analysis of pesticides in tea by supercritical fluid extraction (SFE) and GC-MS, *Shokuhin Eiseigaku Zasshi.* **53** (2012) 139-145.
63. C. Zhao, G. Hao., H. Li., Y. Chen, Supercritical fluid extraction for the separation of organochlorine pesticides residue in *Angelica sinensis*, *Biomed Chromatogr.* **16** (2002) 441-445.
64. Y. Picó, M. Fernandez, M. J. Ruiz, G. Font, Current trends in solid-phase based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. *J. Biochem. Biophys. Methods* **70** (2007) 117–131.

65. M. R. R. Souza, C. O. Moreira, T. G. Lima, A. Aquino, H. S. Dórea, Validation of a matrix solid phase dispersion (MSPD) technique for determination of pesticides in lyophilized eggs of the chicken *Gallus gallus domesticus*, *Microchem. J.* **110** (2013) 395-401.
66. Y. Cao, H. Tang, D. Chenc, L. Li, A novel method based on MSPD for simultaneous determination of 16 pesticide residues in tea by LC–MS/MS, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* **15** (2015) 998–999 .
67. H. Kataoka, H. L. Lord, J. Pawliszynb, Applications of solid-phase microextraction in food analysis *J Chromatogr A.* **880** (2000) 35-62.
68. A. Prieto, O. Basauria, R. Rodil, A. Usobiaga, L. A. Fernández, N. Etxebarria, O. Zuloaga, Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions., *J Chromatogr A.* **1217** (2010) 2642-2666.
69. F. E. Ahmed, Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks, *Trends analyt chem* **20** (2001) 649-661.
70. A. G. Frenich, M. J. Gonzalez-Rodriguez, F. J. Arrebola, J. M. Vidal, Potentiality of gas chromatography–triple quadrupole mass Spectrometry in vanguard and rearguard methods of pesticide residues in vegetables, *Anal. Chem.* **77** (2005) 4640–4648.
71. J. Lehrfeld., Simultaneous gas-liquid chromatographic determination of aldoses and alduronic acids, *J Chromatogr A.* **408** (1987) 245-253.
72. J. H. A. Ruzicka, D.C. Abbott, Pesticide residue analysis, *Talanta* **20** (1973) 1261-1286
73. R. C. Gore, R. W. Hannah, S. C. Pattacini, T. J. Porro, Infrared and ultraviolet spectra of seventy-six pesticides., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **54** (1971) 1040-1082.
74. H. Hu, X. Liu, F. Jiang, X. Yao, X. Cui, A novel chemiluminescence assay of organophosphorous pesticide quinalphos residue in vegetable with luminol detection, *Chem Cent J.* **4** (2010) 4-13.
75. A. Sahin, *Development of Electrochemical Methods for Detection of Pesticides and Biofuel Production*, Columbia University, Columbia, 2012.
76. E. M. Garrido, C. Delerue-Matos, J. L. F. C. Lima, A. M. O. Brett, *Electrochemical Methods in Pesticides Control*, *Analytical letters*, **37** (2004) 1755–1791.
77. Š. Cerjan-Stefanović, V. Drevenkar, B. Jurišić, M. Medić-Šarić, M. Petrović, N. Šegudović, V. Švob, S. Turina: *Kromatografsko nazivlje: (prijevod IUPAC-ovih preporuka iz 1993. i 1998.)*, HINUS i Sekcija za kromatografiju HDKI, Zagreb, 1999.



78. L. S. Ettre, Nomenclature for chromatography (IUPAC Recommendations 1993), *Pure & Appl. Chem.* **65** (1993) 819-872.
79. J. M. Miller, *Chromatography Concepts and Contrasts*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Hoboken, 2005.
80. J. A. G. Dominguez, J. C. Diez-Masa, V. A. Davankov, Part B. Retention parameters in gas chromatography, *Pure & Appl. Chem.* **73** (2001) 969-992.
81. F. Pacholec, C.F. Poole, Stationary phase properties of the organic molten salt ethylpyridinium bromide in gas chromatography, *Chromatografia* **17** (1983) 370-374.
82. D. Ishii, T. Takeuchi, Unified Fluid Chromatography, *J. Chrom. Sci.* **27** (1989) 71-74.
83. T. A. Berger, W. H. Wilson, Packed column supercritical fluid chromatography with 220,000 plates, *Anal Chem.* **65** (1993) 1451-1455.
84. D. J. David, *Gas Chromatographic Detectors*, Wiley-Interscience, New York, 1974.
85. L. R. Snyder, J. J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Sec. Ed., John Wiley and Sons, Inc, New York, 1979.
86. J. W. Dolan, *Troubleshooting, LC-GC*, San Jose, 1985.
87. R. P. W. Scott, *Chromatography detectors*, Marcel Dekker, New York, 1996.
88. D. J. David, *Gas Chromatographic Detectors*, Wiley-Interscience, New York, 1974.
89. C. H. Lochmuller, M. T. Kersey, Examination of textural differences between polymeric and brush phases, *Anal. Chem.* **60** (1988) 1910-1914.
90. P. Myers, *The future of Chromatography* Phase Separations Ltd, Deeside, Flintshire, 2000.
91. J. Nawrocki, The silanol group and its role in liquid chromatography, *J Chromatogr A.*, **779** (1997) 29-71.
92. M. W. Dong, *Modern HPLC for practicing scientists*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
93. B. Albero, C. Sánchez-Brunete, J. L. Tadeo, Multiresidue determination of pesticides in juice by solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta* **66** (2005) 917-924.
94. J. Quintana, I. Martí, F. Ventura, Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results, *J. Chromatogr. A* **938** (2001) 3-13.

95. J. M. Marín, E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, F. J. López, F. Hernández, Application of ultra-high-pressure liquid chromatography–tandem mass spectrometry to the determination of multi-class pesticides in environmental and wastewater samples: Study of matrix effects, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 1410-1420.
96. H. M. McNair, J. M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, Wiley, New York, 1998.
97. H. McNair, *Liquid Chromatography columns: Questions and Answers*, LCGC, New Jersey, 1992.
98. H. P. M. Van Lieshout, H.G. Janssen, C. A. Cramers, High-temperature PTV injection for HT-CGC, *Am. Lab.* **27** (1995) 38-43.
99. P. A. Sewell, *Gas Chromatography: Theory of Gas Chromatography*, Elsevier, Ormskirk, 2000.
100. M. W. Dong, J. R. Gant, *Short three-micron columns: Applications in high-speed liquid chromatography*, LCGC, New Jersey, 1992.
101. G. Quiochon, C. L. Guillemin, *Quantitative gas chromatography, for laboratory analyses and on-line process control*, Elsevier, Amsterdam, 1988.
102. P. R. Brown, E. Grushka, *Advances in Chromatography*, Vol. 41, CRC Press, New York, 2001.
103. J. M. Santiuste, Solute-Solvent Interactions From Gas Chromatographic Activity Coefficients and the Solvation Parameter Model for Nitrogen-Containing Stationary Phases, *J. Chromatogr. Sci.* **41** (2003) 215-222.
104. J. M. Anderson, The Effect of Tube-Wall Finish on HPLC Column Performance, *J. Chromatogr. Sci.* **22** (1984) 332-334.
105. R. K. Simon, Optimization of a Flame Ionization Detector for Capillary Chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* **23** (1985) 313-319.
106. H. Y. Tong, F. W. Karasek, Flame ionization detector response factors for compound classes in quantitative analysis of complex organic mixtures, *Anal. Chem.* **56** (1984) 2124-2128.
107. J. E. Lovelock, Ionization Methods for the Analysis of Gases and Vapors, *Anal. Chem.* **33** (1961) 162-178.
108. E. R. Adlard, Burton, *Gas Chromatography: Detectors: Selective*, Elsevier, South Wirral, 2000.
109. R. M. Smith, *Handbook of Analytical Separations*, Elsevier, 2001.

110. Y. B. Jiang, M. Zhong, Y. Y. Ma, The rapid selecting of precursor ions and product ions of thirty-four kinds of pesticide for content determination by GC–EI/MS/MS, *Food Control* **43** (2014) 110–114.
111. N. Belmonte Valles, M. Retamal, M. Mezcuca, A. R. Fernández-Alba, A sensitive and selective method for the determination of selected pesticides in fruit by gas chromatography/mass spectrometry with negative chemical ionization, *J. Chromatogr. A* **1264** (2012) 110–116.
112. A. Schürmann, V. Dvorak, C. Crüzer, P. Butcher, A. Kaufmann, False-positive liquid chromatography/tandem mass spectrometric confirmation of sebuthylazine residues using the identification points system according to EU directive 2002/657/EC due to a biogenic insecticide in tarragon, *Rapid Commun. Mass Sp.* **23** (2009) 1196–1200.
113. A. Kaufmann, P. Butcher, K. Maden, S. Walker, M. Widmer, Comprehensive comparison of liquid chromatography selectivity as provided by two types of liquid chromatography detectors (high resolution mass spectrometry and tandem mass spectrometry): “Where is the crossover point?”, *Anal. Chim. Acta* **673** (2010) 60–72.
114. H. Gallart-Ayala, O. Nuñez, E. Moyano, M.T. Galceran, C. P. B. Martins, Preventing false negatives with high-resolution mass spectrometry: the benzophenone case, *Rapid Commun. Mass Sp.* **25** (2011) 3161–3166.
115. A. Kaufmann, P. Butcher, K. Maden, M. Widmer, K. Giles, D. Uría, Are liquid chromatography/electrospray tandem quadrupole fragmentation ratios unequivocal confirmation criteria?, *Rapid Commun. Mass Sp.* **23** (2009) 985–998.
116. H. Mol, P. Zomer, M. de Koning, Qualitative aspects and validation of a screening method for pesticides in vegetables and fruits based on liquid chromatography coupled to full scan high resolution (Orbitrap) mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* **403** (2012) 2891–2908.
117. 2002/657/EC: Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical methods and the interpretation of results, *Official Journal of the European Communities L*, **221** (2002) 8–8.
118. C. Diez, W. A. Traag, P. Zommer, P. Marinero, J. Atienza, Comparison of an acetonitrile extraction/partitioning and dispersive solid-phase extraction” method with classical multi-residue methods for the extraction of herbicide residues in barley samples, *J. Chromatogr. A* **1131** (2006) 11–23.

119. R. P. Z. Furlani, K. M. Marcilio, F. M. Leme, S. A. V. Tfouni, Analysis of pesticide residues in sugarcane juice using QuEChERS sample preparation and gas chromatography with electron capture detection, *Food Chem.* **126** (2011) 1283–1287.
120. M. R. Clench and L. W. Tetler, *School of Science and Mathematics*, Sheffield Hallam University, Sheffield, 2000.
121. M. Cindrić, A. Marković, A. Horvatić, Spregnute tehnike tekućinski kromatograf – spektrometar masa: osnove metodologije i primjene, *Medicina*, **45** (2009) 218-232.
122. H. Berrada, G. Font, J. C. Moltó, Application of solid-phase microextraction for determining phenylurea herbicides and their homologous anilines from vegetables, *J. Chromatogr. A* **1042** (2004) 9-14.
123. P. Payá, M. Anastassiades, D. Mack, I. Sigalova, B. Tasdelen, J. Oliva & A. Barba, Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectrometric detection, *Anal. Bioanal. Chem.* **389** (2007) 1697-1714.
124. European Food Safety Authority, Reasoned opinion on the first establishment of Annex IV of Regulation (EC) 396/2005, **13** (2015)
125. S. Liu, X. Huang, H. He, Q. Jin, G. Zhu, Evaluation of selected plant growth regulators and fungicide residues in fruits for dietary risk assessment, *Hum. Ecol.* **22** (2016) 1386-1395.
126. A. G. Renwick, Pesticide residue analysis and its relationship to hazard characterisation (ADI/ARfD) and intake estimations (NEDI/NESTI), *Pest. Manage. Sci.* **58** (2002) 1073-1082.
127. A. Brancato, D. Brocca, L. Ferreira, L. Greco, S. Jarrah, R. Leuschner, P. Medina, I. Miron, A. Nougadere, R. Pedersen, H. Reich, M. Santos, A. Stanek, J. Tarazona, A. Theobald, L. Villamar-Bouza, *Use of EFSA Pesticide Residue Intake Model (EFSA PRIMO revision 3)*, *EFSA Journal*, 2018.
128. H. Voet, W. J. de Boer, J. W. Kruisselbrink, G. van Donkersgoed, J. D. van Klaveren *MCRA made scalable for large cumulative assessment groups*, Dutch National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) with Wageningen University and Research centre (WUR), 2015.

129. EFSA, *Scientific Opinion on the identification of pesticides to be included in cumulative assessment groups on the basis of their toxicological profile*, EFSA Journal, Parma, 2013.
130. European Commission, *Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticide residues and analysis in food and feed*, SANTE/11813/2017, Safety of the Food Chain Pesticides and Biocides, 2017.
131. G. Martínez-Domínguez, A. Nieto-García, R. Romero-González, A.G. Frenich, Application of QuEChERS based method for the determination of pesticides in nutraceutical products (*Camellia sinensis*) by liquid chromatography coupled to triple quadrupole tandem mass spectrometry, *Food Chem.* **177** (2015) 182-190.
132. EURL, *Validation Data of 127 Pesticides Using a Multiresidue Method by LC-MS/MS and GC-MS/MS in Olive Oil*, University of Almeria, Almeria, 2012.
133. EURL, Determination of pesticide residues in avocado and almond by liquid and gas chromatography tandem mass spectrometry, EURL-FV, 2014.
134. N. Belmonte Valles, M. Retamal, M. Mezcuua, A.R. Fernández-Alba, A sensitive and selective method for the determination of selected pesticides in fruit by gas chromatography/mass spectrometry with negative chemical ionization, *J Chromatogr A.* **1264** (2012) 110-116.
135. G.-F. Pang, *Analysis of Pesticide in Tea: Chromatography-Mass Spectrometry Methodology*, Elsevier, Amsterdam, 2018.
136. S. S. Shizuka, N. Satoru, T. Reiko, Multiresidue determination of pesticides in tea by gas chromatography-tandem mass spectrometry, *J Environ Sci Health B* **50** (2015) 760-776.
137. J. Hajšlová, K. Holadová, V. Kocourek, J. Poustka, M., Godula, P. Cuhra and M. Kempný, Matrix-induced effects: a critical point in the gas chromatographic analysis of pesticide residues, *J. Chromatogr. A.* **800** (1998) 283-295.
138. S.-K. Cho, A. M. A. El-Aty, M. M. Rahmanb, J. H. Choi, J.-H. Shim, Simultaneous multi-determination and transfer of eight pesticide residues from green tea leaves to infusion using gas chromatography, *Food Chem.* **165** (2014) 532-539.
139. X. Hou, S.R. Lei, S.T. Qiu, L.A. Guo, S.G. Yi, W. Liu, A multi-residue method for the determination of pesticides in tea using multi-walled carbon nanotubes as a dispersive solid phase extraction absorbent., *Food Chem.* **153** (2014) 121-129.

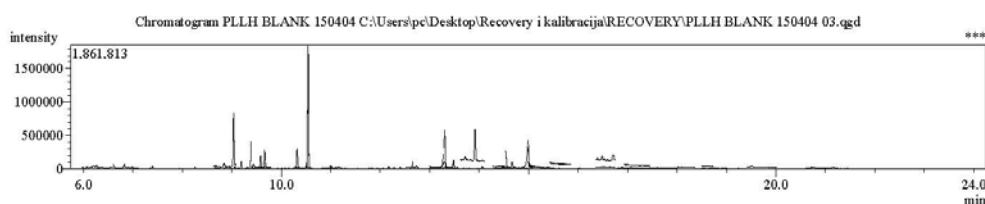
140. B. Hu, W. Song, L. Xie and T. Shao, Determination of 33 pesticides in tea by accelerated solvent extraction-gel permeation and solid-phase extraction purification-gas chromatography-mass spectrometry, *Chin. J. Chromatogr.* **26** (2008) 22-28.
141. P. Guo-Fang, F. Chun-Lin, Z. Feng, L. Yan, C. Qiao-Ying, C. Yan-Zhong, L. Yong-Ming, L. Zeng-Yin, W. Qun-Jie, H. Xue-Yan and P. Liang, High-Throughput GC/MS and HPLC/MS/MS Techniques for the Multiclass, Multiresidue Determination of 653 Pesticides and Chemical Pollutants in Tea, *J AOAC Int.* **94** (2011) 1253-1293.
142. X. Hou, S. R. Lei, L. A. Guo, S.T. Qiu, Optimization of a multi-residue method for 101 pesticides in green tea leaves using gas chromatography–tandem mass spectrometry, *Braz. J. Pharm.* **26** (2016) 401-407.
143. G.-F. Pang . Y.-M. Liu, C.-L. Fan, J.-J. Zhang, Y.-Z. Cao, X.-M. Li, Z.-Y. Li, Y.-P. Wu, T.-T. Guo, Simultaneous determination of 405 pesticide residues in grain by accelerated solvent extraction then gas chromatography-mass spectrometry or liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem* **384** (2006) 1366–1408.
144. Y. Liu,, D. Shen, S. Li, Z. Ni, M. Ding, C. Ye and F. Tang, Residue levels and risk assessment of pesticides in nuts of China., *Chemosphere.* **144** (2016) 645-651.
145. H. Chen, Z. Hao, Q. Wang, Y. Jiang, R. Pan, C. Wang, X. Liu, C. Lu, Occurrence and risk assessment of organophosphorus pesticide residues in Chinese tea, *Hum. ecol. Risk.* **22** (2016) 28-38.
146. <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=activesubstance.selection&language=EN>, (pristup, 13.07.2018.)
147. WHO, *Pesticide residues in food 2016-Special Session of the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues*, WHO and Food and Agriculture organization of the United Nations, Rim, 2016.
148. <http://www.fao.org/faostat/en/#data/CC>, (pristup, 11.06.2018.)
149. WHO specifications and evaluations for public health pesticides – Chlorpyrifos, WHO, 2004.

## 7. PRILOZI

### Prilog I. Kromatogram i odzivi analiza u čistoj matrici

Sample Information

Analyzed by : Admin  
 Analyzed : 4/5/2015 1:26:39 PM  
 Sample Type : Unknown  
 Level # : 1  
 Sample Name : PLLH BLANK 150404  
 Vial # : 2  
 Injection Volume : 0.60  
 Method File : C:\Users\pc\Desktop\Recovery i kalibracija\RECOVERY\RG mix kalibracija\_novi omjeri\_3.qgm  
 Org Method File : C:\GCMSSolution\Data1 AKREDITACIJA\Metoda\M1.qgm  
 Tuning File : C:\GCMSSolution\System\Tune\1\24\_03\_2015\_CID\_on.off 150 uA.qgt



Quantitative Result Table

ID#	Name	R.Time	m/z	Area	Conc.	Conc.Unit	S/N
1	Methamidophos	-	141.00 > 95.00	---	N.D.(Ref)	ppb	0.42
2	Dichlorvos	-	185.00 > 93.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
3	Allidochlor	-	138.10 > 96.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
4	Dichlobenil	-	170.90 > 100.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
5	Nicotine	7.032	133.10 > 118.10	6038	0.000	ppb	5.97
6	1-Chloronaphthalene	-	162.10 > 127.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
7	Biphenyl	7.344	154.10 > 128.10	5221	0.000	ppb	23.24
8	Propamocarb	-	188.20 > 173.20	---	N.D.(Ref)	ppb	-
9	Mevinphos-1	-	192.00 > 164.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
10	Mevinphos-2	-	192.00 > 164.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
11	Etridiazole	-	210.90 > 182.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
12	3-Hydroxycarbofuran	-	180.10 > 137.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
13	Methacrifos	-	240.00 > 208.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
14	Clothianidin	-	132.00 > 71.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
15	2-Phenylphenol	-	170.10 > 141.10	---	N.D.(Ref)	ppb	4.90
16	Tebuthiuron	-	171.10 > 156.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
17	Isoproc carb	-	136.00 > 121.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
18	DEET	9.195	190.10 > 175.00	53267	0.000	ppb	0.75
19	Tecnazene	-	260.90 > 202.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
20	Omethoate	-	156.00 > 110.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
21	Fenobucarb	-	150.10 > 121.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
22	Propoxur	9.679	152.10 > 110.10	39183	0.000	ppb	10.22
23	Propachlor	-	176.10 > 57.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
24	Diphenylamine	-	169.10 > 66.00	---	N.D.(Ref)	ppb	1.34
25	Ethoprophos	-	200.00 > 158.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
26	Ethalfuralin	-	316.10 > 276.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
27	Chlorpropham	-	213.10 > 171.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
28	Trifluralin	-	306.10 > 264.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
29	Dicrotophos	-	127.10 > 109.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
30	Benfluralin	-	292.10 > 264.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
31	Bendiocarb	10.320	166.10 > 151.10	200686	0.000	ppb	82.38
32	Sulfotep	-	322.00 > 202.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
33	Monocrotophos	-	127.10 > 109.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
34	Di-allate-1	-	234.10 > 150.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
35	Phorate	-	260.00 > 75.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
36	alpha-HCH	-	218.90 > 182.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
37	Hexachlorobenzene	-	283.80 > 248.80	---	N.D.(Peak)	ppb	-
38	Di-allate-2	-	234.10 > 150.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
39	Pentachloroanisole	-	279.90 > 265.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
40	Dicloran	-	206.00 > 176.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
41	Dimethoate	-	125.00 > 79.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
42	Furilazole	-	262.00 > 220.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-

ID#	Name	R.Time	m/z	Area	Conc.	Conc.Unit	S/N
43	Carbofuran	-	164.10 > 149.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
44	Simazine	-	201.10 > 173.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
45	Atrazine	-	215.10 > 58.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
46	beta-HCH	-	218.90 > 182.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
47	Clomazone	-	204.10 > 107.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
48	Quintozene	-	294.80 > 236.80	---	N.D.(Peak)	ppb	-
49	gamma-HCH (Lindane)	-	218.90 > 182.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
50	Terbutylazine	-	214.00 > 214.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
51	Propentamphos	-	236.10 > 194.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
52	Terbufos	-	231.00 > 174.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
53	PCB 18	-	256.00 > 186.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
54	Fonofos	-	246.00 > 109.10	---	N.D.	ppb	-
55	Propyzamide	-	172.90 > 144.90	---	N.D.	ppb	-
56	Diazinon	-	304.10 > 179.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
57	Pyrimethanil	-	198.10 > 183.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
58	Chlorothalonil	-	265.90 > 230.80	---	N.D.(Peak)	ppb	-
59	Disulfoton	-	186.00 > 97.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
60	Isazofos	-	257.00 > 162.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
61	Tefluthrin	-	177.00 > 127.10	---	N.D.(W/B)	ppb	-
62	Terbacil	-	161.00 > 144.00	---	N.D.(Ref)	ppb	2.46
63	delta-HCH	-	218.90 > 182.90	---	N.D.	ppb	-
64	Tri-allate	-	268.10 > 226.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
65	Pirimicarb	-	238.10 > 166.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
66	Ethiofencarb	-	168.10 > 107.00	---	N.D.(W/B)	ppb	-
67	Dimethenamid (Dimethenamid-	-	230.00 > 154.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
68	Propanil	-	160.90 > 99.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
69	PCB 28	-	256.00 > 186.00	---	N.D.(Ref)	ppb	37.66
70	Acetochlor	-	223.10 > 132.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
71	Chlorpyrifos-methyl	-	285.90 > 93.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
72	Metribuzin	-	198.10 > 82.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
73	Vinclazolin	-	285.00 > 212.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
74	Spiroxamine-1	-	100.10 > 72.00	---	N.D.(Ref)	ppb	17.88
75	Parathion-methyl	-	263.00 > 109.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
76	Tolclofos-methyl	-	264.90 > 249.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
77	Alachlor	-	188.10 > 160.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
78	Simetryn	-	213.10 > 170.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
79	Heptachlor	-	271.80 > 236.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
80	Carbaryl	-	144.10 > 116.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
81	Ametryn	-	227.10 > 170.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
82	Metalaxyl (Mefenoxam)	-	249.20 > 190.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
83	Fenclorphos	-	284.90 > 269.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
84	Prometryn	-	241.20 > 199.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
85	Pirimiphos-methyl	-	305.10 > 180.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
86	Terbutryn	-	241.20 > 185.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
87	Spiroxamine-2	-	100.10 > 72.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
88	Fenitrothion	-	277.00 > 260.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
89	PCB 52	-	289.90 > 219.90	---	N.D.(Ref)	ppb	-
90	Methiocarb	-	168.10 > 153.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
91	Ethofumesate	-	286.10 > 207.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
92	Linuron	-	248.00 > 61.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
93	Bromacil	-	204.90 > 187.90	---	N.D.	ppb	-
94	Dichlofluanid	-	223.90 > 123.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
95	Malathion	-	173.10 > 99.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
96	Quinclamine	-	207.00 > 172.00	---	N.D.(Ref)	ppb	6.36
97	Metolachlor (S-Metolachlor)	-	238.10 > 162.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
98	Chlorpyrifos	-	313.90 > 257.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
99	Thiobencarb	-	257.10 > 100.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
100	Aldrin	-	262.90 > 193.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
101	Diethofencarb	-	267.10 > 225.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
102	Anthraquinone	-	208.10 > 180.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
103	Fenthion	-	278.00 > 109.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
104	Chlorthal-dimethyl	-	300.90 > 222.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
105	Fenpropimorph	-	128.10 > 110.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
106	Parathion	-	291.10 > 109.00	---	N.D.	ppb	-



ID#	Name	R.Time	m/z	Area	Conc.	Conc.Unit	S/N
107	Flufenacet	-	210.90 > 123.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
108	Triadimefon	-	208.10 > 181.00	---	N.D.(W/B)	ppb	-
109	Tetraconazole	-	336.00 > 218.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
110	Isocarbofos	-	289.10 > 136.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
111	Kelthane	13.752	250.00 > 139.00	4938	0.000	ppb	51.42
112	Carbetamide	-	119.10 > 91.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
113	Dicofol deg. (DCBP)	-	250.00 > 139.00	---	N.D.(Ref)	ppb	89.65
114	Triphenylmethane	-	244.10 > 167.10	---	N.D.	ppb	-
115	Bromophos	-	330.90 > 315.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
116	Diphenamid	-	167.10 > 152.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
117	Pendimethalin	-	252.10 > 162.10	---	N.D.	ppb	-
118	(E)-Chlorfenvinphos	-	323.00 > 267.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
119	Cyprodinil	-	224.10 > 208.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
120	Fipronil	-	366.90 > 212.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
121	Penconazole	-	248.10 > 192.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
122	Heptachlor-exo-epoxide	-	352.80 > 262.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
123	oxy-Chlordane	-	386.80 > 287.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
124	Chlozolinate	-	330.90 > 258.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
125	Tolyfluanid	-	238.00 > 137.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
126	(Z)-Chlorfenvinphos	-	323.00 > 267.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
127	Heptachlor-endo-epoxide	-	352.80 > 289.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
128	Allethrin-3,4 (Bioallethrin)	14.354	136.10 > 93.10	4598	0.000	ppb	2.08
129	Quinalphos	-	157.10 > 129.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
130	Thiabendazole	-	201.10 > 174.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
131	Captan	-	149.10 > 105.10	---	N.D.(Ref)	ppb	3.10
132	Procymidone	-	283.00 > 96.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
133	Triadimenol-1	-	168.10 > 70.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
134	Triflumizole	-	278.10 > 73.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
135	Folpet	-	259.90 > 130.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
136	Triadimenol-2	-	168.10 > 70.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
137	Bromophos-ethyl	-	358.90 > 302.90	---	N.D.	ppb	-
138	Methidathion	-	145.00 > 85.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
139	trans-Chlordane	-	372.80 > 336.80	---	N.D.(Peak)	ppb	-
140	Chlorbenside	-	125.00 > 89.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
141	o,p'-DDE	-	246.00 > 176.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
142	Tetrachlorvinphos	-	328.90 > 109.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
143	Paclbutrazol	-	236.10 > 125.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
144	Disulfoton sulfone	-	213.00 > 153.10	---	N.D.(W/B)	ppb	-
145	cis-Chlordane	-	372.80 > 336.80	---	N.D.(Peak)	ppb	-
146	alpha-Endosulfan	-	338.90 > 160.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
147	Mepanipyrim	-	223.10 > 222.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
148	trans-Nonachlor	-	408.80 > 372.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
149	Flutriafol	-	219.10 > 123.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
150	Fenamiphos	-	303.10 > 195.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
151	Napropamide	15.120	128.10 > 72.00	39204	0.000	ppb	1.07
152	Flutolamil	-	173.00 > 145.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
153	Chlorfenson	-	301.90 > 175.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
154	Hexaconazole	-	214.00 > 172.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
155	Imazalil	-	215.00 > 173.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
156	Prothiofos	-	309.00 > 238.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
157	Fludioxonil	-	248.00 > 182.00	---	N.D.	ppb	-
158	Pretilacliloi	-	262.10 > 202.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
159	Profenofos	-	336.90 > 266.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
160	Tricyclazole	-	189.00 > 161.90	---	N.D.(Ref)	ppb	-
161	p,p'-DDE	-	246.00 > 176.00	---	N.D.	ppb	-
162	Oxadiazon	-	258.00 > 175.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
163	Tribufos	-	258.00 > 202.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
164	Dieldrin	-	276.90 > 241.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
165	Myclobutanil	-	179.10 > 125.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
166	Flusilazole	-	233.10 > 165.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
167	o,p'-DDD	-	235.00 > 165.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
168	Oxyfluorfen	-	361.00 > 300.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
169	Bupirimate	-	273.10 > 193.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
170	Buprofezin	-	172.10 > 57.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-

ID#	Name	R.Time	m/z	Area	Conc.	Conc.Unit	S/N
171	Kresoxim-methyl	-	206.10 > 116.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
172	Carboxin	-	235.10 > 143.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
173	Diclobutrazol	-	270.00 > 159.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
174	Chlorfenapyr	-	247.10 > 227.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
175	Cyproconazole-1	-	222.10 > 125.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
176	Cyproconazole-2	-	222.10 > 125.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
177	Chlorthiophos-1	-	256.90 > 239.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
178	Nitrofen	-	282.90 > 162.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
179	Endrin	-	262.90 > 191.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
180	Chlorthiophos-2	-	324.90 > 268.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
181	Chlorobenzilate	-	251.00 > 139.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
182	beta-Endosulfan	-	338.90 > 160.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
183	Dimiconazole	-	268.00 > 232.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
184	Oxadixyl	-	163.10 > 132.10	---	N.D.(Ref)	ppb	1.21
185	cis-Nonachlor	-	408.80 > 372.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
186	p,p'-DDD	-	235.00 > 165.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
187	Ethion	-	230.90 > 174.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
188	o,p'-DDT	-	235.00 > 165.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
189	Chlorthiophos-3	-	324.90 > 268.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
190	Mepronil	-	269.10 > 119.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
191	Triazophos	-	257.00 > 162.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
192	Sulprofos	-	322.00 > 156.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
193	Pyrethrin I	-	123.10 > 81.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
194	Carfentrazone-ethyl	-	340.10 > 312.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
195	Benalaxyl	-	148.10 > 105.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
196	Carbophenothion	-	341.90 > 157.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
197	Trifloxystrobin	-	222.10 > 190.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
198	Edifenphos	-	310.00 > 173.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
199	Norflurazon	-	303.00 > 145.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
200	Propiconazole-1	-	259.00 > 69.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
201	Quinoxifen	-	237.10 > 208.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
202	Endosulfan sulfate	-	386.80 > 288.80	---	N.D.(Peak)	ppb	-
203	Lenacil	-	153.10 > 136.10	---	N.D.(Ref)	ppb	6.74
204	Propiconazole-2	-	259.00 > 69.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
205	p,p'-DDT	-	235.00 > 165.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
206	Chloridazon	-	221.00 > 77.00	---	N.D.(Ref)	ppb	5.24
207	Hexazinone	-	171.10 > 71.00	---	N.D.(WB)	ppb	-
208	Tebuconazole	-	250.10 > 125.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
209	Propargite-1	-	135.10 > 107.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
210	Propargite-2	-	135.10 > 107.10	---	N.D.	ppb	-
211	Diflufenican	-	394.10 > 266.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
212	TPP (ISTD)	-	326.00 > 169.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
213	Resmethrin-1	-	171.10 > 128.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
214	Piperonyl butoxide	-	176.10 > 131.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
215	Nitralin	-	316.10 > 274.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
216	Resmethrin-2 (Bioresmethrin)	-	171.10 > 128.10	---	N.D.(Ref)	ppb	1.00
217	Epoxiconazole	-	192.00 > 138.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
218	Zoxamide	-	258.10 > 187.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
219	Pyridaphenthion	-	340.00 > 199.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
220	Iprodione	-	314.00 > 245.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
221	Tetramethrin-1	-	164.10 > 107.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
222	Bromuconazole-1	-	294.90 > 172.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
223	Phosmet	-	160.00 > 133.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
224	Bifenthrin	-	181.10 > 166.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
225	EPN	-	169.10 > 140.90	---	N.D.(Ref)	ppb	-
226	Bromopropylate	-	340.90 > 182.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
227	Tetramethrin-2	-	164.10 > 107.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
228	Fenoxycarb	-	186.10 > 109.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
229	Bifenazate	-	300.10 > 258.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
230	Methoxychlor	-	227.10 > 169.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
231	Chlorantraniliprole	-	278.00 > 249.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
232	Etoxazole	-	359.10 > 187.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
233	Fenpropathrin	-	265.10 > 210.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
234	Fenamidone	-	268.10 > 180.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-

ID#	Name	R.Time	m/z	Area	Conc.	Conc.Unit	S/N
235	Tebufenpyrad	-	333.10 > 171.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
236	Bifenox	-	340.90 > 309.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
237	Bromuconazole-2	-	294.90 > 172.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
238	Fenazaquin	18.195	160.20 > 145.10	5243	0.000	ppb	6.62
239	Phenothrin-1	-	183.10 > 168.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
240	Furathiocarb	-	325.10 > 194.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
241	Tetradifon	-	355.90 > 228.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
242	Phenothrin-2	-	183.10 > 168.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
243	Triticonazole	-	235.10 > 217.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
244	Phosalone	-	182.00 > 111.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
245	Leptophos	-	376.90 > 361.90	---	N.D.(Peak)	ppb	-
246	Azinphos-methyl	-	160.10 > 132.10	---	N.D.	ppb	-
247	Pyriproxyfen	-	136.10 > 78.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
248	Cyhalothrin-1	-	197.00 > 161.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
249	Mefenacet	-	192.00 > 136.00	---	N.D.(Ref)	ppb	-
250	Acrinathrin-1	-	289.10 > 93.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
251	Amitraz	-	293.10 > 162.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
252	lambda-Cyhalothrin	-	181.10 > 152.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
253	Cyhalothrin-2	-	197.00 > 161.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
254	Mirex	-	271.80 > 236.80	---	N.D.(Peak)	ppb	-
255	Acrinathrin-2	-	289.10 > 93.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
256	Pyrazophos	-	221.10 > 193.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
257	Fenarimol	-	251.00 > 139.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
258	Benfuracarb	-	353.10 > 190.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
259	Azinphos-ethyl	-	160.10 > 132.10	---	N.D.(W/B)	ppb	-
260	Pyraclufos	-	360.10 > 194.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
261	Fenoxaprop-ethyl (Fenoxaprop-	-	361.10 > 288.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
262	Spirodiclofen	-	312.00 > 109.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
263	Bitertanol-1	-	170.10 > 141.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
264	Permethrin-1	-	183.10 > 168.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
265	Bitertanol-2	-	170.10 > 141.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
266	Coumaphos	-	362.00 > 109.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
267	Permethrin-2	-	183.10 > 168.10	---	N.D.	ppb	-
268	Fluquinconazole	-	340.00 > 298.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
269	Pyridaben	-	147.10 > 117.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
270	Prochloraz	-	180.10 > 138.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
271	Butafenacil	-	331.00 > 180.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
272	Fenbuconazole	-	198.10 > 129.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
273	Cyfluthrin-1	-	226.10 > 206.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
274	Cyfluthrin-2	-	226.10 > 206.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
275	Cyfluthrin-3	-	226.10 > 206.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
276	Cyfluthrin-4	-	226.10 > 206.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
277	Cypermethrin-1	-	181.10 > 152.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
278	Boscalid	-	342.10 > 140.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
279	Cypermethrin-2	-	181.10 > 152.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
280	Cypermethrin-3	-	181.10 > 152.10	---	N.D.(W/B)	ppb	-
281	Flucythrinate-1	-	199.10 > 157.10	---	N.D.(W/B)	ppb	-
282	Quizalofop-ethyl (Quizalofop-P	-	372.10 > 299.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
283	Cypermethrin-4	-	181.10 > 152.10	---	N.D.(W/B)	ppb	-
284	Etofenprox	-	163.10 > 135.10	---	N.D.(Ref)	ppb	2.30
285	Flucythrinate-2	-	199.10 > 157.10	---	N.D.(Ref)	ppb	-
286	Fluridone	-	328.10 > 259.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
287	Thiacloprid	-	251.00 > 224.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
288	Flumioxazin	-	354.10 > 326.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
289	Fenvalerate-1	-	419.10 > 225.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
290	Pyraclostrobin	-	164.10 > 132.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
291	tau-Fluvalinate-1	-	250.10 > 200.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
292	Fluvalinate-1	-	250.10 > 55.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
293	tau-Fluvalinate-2	-	250.10 > 200.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
294	Fluvalinate-2	-	250.10 > 55.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
295	Fenvalerate-2 (Esfenvalerate)	-	419.10 > 225.10	---	N.D.(Peak)	ppb	-
296	Difenoconazole-1	-	323.00 > 265.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
297	Difenoconazole-2	-	323.00 > 265.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
298	Deltamethrin-1 (Tralomethrin d	-	252.90 > 93.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-

ID#	Name	R. Time	m/z	Area	Conc.	Conc. Unit	S/N
299	Indoxacarb	-	264.00 > 176.00	---	N.D.(Peak)	ppb	-
300	Deltamethrin-2 (Tralomethrin d	-	252.90 > 93.00	---	N.D.(W/B)	ppb	-

## ŽIVOTOPIS

Antonija Beneta (rođena Periša) [REDACTED] je završila osnovnu školu i srednju školu: Zdravstveno učilište (farmaceutski tehničar). Studij kemijskog inženjerstva i tehnologije upisala je 2003. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomom inženjera kemijske tehnologije stekla je 2008. godine obranom diplomskog rada pod nazivom: „Sinteza C-6 fluoralkiliranih derivata pirimidina s mogućom primjenom u pozitron emisijskoj tomografiji (PET)“, koji je izrađen u Laboratoriju organske kemije na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, pod mentorstvom prof. dr. sc. Silvane Raić-Malić. MBA diplomu stekla je 2012. godine u regionalnoj poslovnoj školi COTRUGLI Business School. Poslijediplomski studij Inženjerska kemija upisala je 2009. godine na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Od listopada 2008. je zaposlena u firmi Shimadzu d.o.o.

Koautorica je znanstvenog rada u časopisu koji citira *Current Contents*.

### **Rad u CC časopisu:**

1. A. Beneta, D. Mutavdžić Pavlović, I. Periša, M. Petrović, Multiresidue GC-MS/MS pesticide analysis for evaluation of tea and herbal infusion safety, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **98** (2018) 987-1004.

### **Znanstveni skupovi i radionice:**

1. A. Periša, M. Periša, T. Gazivoda, M. Kralj, S. Raić-Malić, Sinteza, strukturna karakterizacija i citostatska ispitivanja novih C-5 i C-6 disupstituiranih pirimidinskih derivata, VII. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 2008. (poster)
2. A. Periša, Persistent organic pollutants in food and environment, Međunarodni kongres; Tehnologija, kvalitet i bezbednost hrane, Novi Sad, 2011. (predavanje)
3. A. Periša, Fundamentals of MALDI Technology, MSBM 2013; Mass Spectrometry in Biotechnology & Medicine Summer School, Dubrovnik, 2013. (predavanje)